

FEB 5 1935

X
Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich, R. Kremann, H. Mark, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

Geschäftsführende Herausgeber:

H. MARK und F. WESSELY

65. Band, 2. Heft

(Mit 11 Textfiguren)

(Ausgegeben im Dezember 1934)



Leipzig 1934

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

INHALT

	Seite
Guth E. und Mark H., Zur innermolekularen Statistik, insbesondere bei Kettenmolekülen I.	93
Grubitsch H., Untersuchungen über die Vorgänge beim Verzinken von Eisen. (3. Mitteilung.) Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Nickelstählen, Chromstählen und Manganstählen in geschmolzenem Zink. (Mit 10 Textfiguren.)	122
Weiß R. und Müller F., Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind. VIII. Die Reduktionsprodukte des Trimethylentriphenylmethantriketons . .	129
Redlich O. und Klinger H., Zur Theorie des scheinbaren Molvolumens III. Bemerkung über das scheinbare Molvolumen des Rohrzuckers. (Mit 1 Textfigur.)	137
Verdino A. und Schadendorff E., Kondensationen von aromatischen Aminen mit Chlorameisensäure-cholesterylester.	141

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Harand J.,** Die kritische Temperatur als mikrochemisches Kennzeichen. (Mit 18 Textfiguren.)
- Kohlrausch K. W. F. und Köppl F.,** Studien zum Ramaneffekt. XXXVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Isomere Paraffinderivate V.) (Mit 4 Textfiguren.)
- Kohlrausch K. W. F. und Pongratz A.,** Studien zum Ramaneffekt. XXXIX. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Mehrfach substituierte Benzole.) (Mit 3 Textfiguren.)
- Beutel E. und Kutzelnigg A.,** Über die Einwirkung des flüssigen Broms auf die Zellulose.
- Skrabal A. und Schreiner H.,** Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlorsäure und Bromsäure.
- Hayek E.,** Potentiometrische Verfolgung der Hydroxydfällung. (Mit 1 Textfigur.)
- Pestemer M. und Litschauer B.,** Die Ultraviolettabsorption der Senfö- und der Rhodanidgruppe. (Mit 5 Textfiguren.)
- Pestemer M. und Schmidt G.,** Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische. (6 Mitteilung.) Das System Äthylrhodanid-Hexan. (Mit 2 Textfiguren.)
- Bernstein P.,** Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische. (7. Mitteilung.) Das System Anilin-*m*-Kresol in Äthanol. (Mit 2 Textfiguren.)
- Pestemer M. und Litschauer B.,** Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische. (8. Mitteilung.) Das System Azeton-Benzol. (Mit 5 Textfiguren.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Zur innermolekularen Statistik, insbesondere bei Kettenmolekülen I

Von

EUGEN GUTH

und

HERMANN MARK

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem I. Chemischen Laboratorium und dem Institut für theoretische Physik in Wien

(Eingelangt am 30. Juli 1934; vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1934)

Einleitung. Gelegentlich wird in der statistischen Mechanik eine (Raum-) Gesamtheit von (Gas-) Molekülen als ein einziges Gebilde, als ein einziges „Makromolekül“ betrachtet¹. [Nach EHRENFEST: Übergang vom μ -Raum (Molekülraum) zum Γ -Raum (Gasraum).] Nun gibt es in der Natur ja auch *wirkliche Makromoleküle*, die eine große Anzahl von Teilmolekülen enthalten. Gewissermaßen in Umkehrung der eingangs erwähnten Betrachtungsweise wollen wir uns in der Folge mit der Aufgabe beschäftigen, wie man derartige Makromoleküle in Analogie zur Behandlung eines Gases im Γ -Raum statistisch-thermodynamisch erfassen kann.

Die verwendete Methodik ist die der BOLTZMANN^{SCHEN} Statistik, die für unsere Probleme am angemessensten sein dürfte. Der Ausgangspunkt hierbei ist die Ermittlung der BOLTZMANN^{SCHEN} Wahrscheinlichkeitsfunktion W in Abhängigkeit von den Parametern eines vorgegebenen Modells. Durch die W -Funktion ist sodann vermöge des BOLTZMANN^{SCHEN} Prinzips die Entropie unseres Systems bestimmt. Bei Kenntnis der Entropie ergibt sich die „Zustandsgleichung“ des Systems sowie das gesamte thermische Verhalten desselben auf rein thermodynamischem Wege.

Ein einziges Makromolekül allein bildet allerdings noch keine makroskopisch-beobachtbare Substanz. Um also zu einem Vergleich mit der makroskopischen Erfahrung zu gelangen, müssen wir uns auch ein Bild darüber machen, wie die betreffende Substanz sich aus den einzelnen Makromolekülen zusammensetzt, wie aus den Zustandsgrößen für ein einzelnes Makromolekül die makro-

¹ Diese Auffassung geht auf BOLTZMANN zurück, wurde aber insbesondere von GIBBS ausgebildet und von PLANCK vielfach verwendet.

skopischen Zustandsgrößen hergeleitet werden können. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden.

Setzt sich die makroskopische Substanz aus den einzelnen Makromolekülen statistisch ungeordnet zusammen, so müssen wir über die geschilderte Statistik der einzelnen Makromoleküle, als Gesamtheiten ihrer Teilmoleküle, noch eine Statistik der makroskopischen Substanz, als Gesamtheit ihrer Makromoleküle, lagern. Ein Beispiel hierfür werden wir bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstante eines aus großen Zwitterionen bestehenden Gases kennenlernen (§ 7).

Anders ist es jedoch, wenn die einzelnen Makromoleküle gesetzmäßig geordnet eine makroskopische Substanz bilden. In diesem Falle können nämlich die makroskopischen Zustandsgrößen offenbar mit mehr oder minder guter Näherung proportional zu den makromolekularen Zustandsgrößen angesetzt werden, wobei als Proportionalitätsfaktor die Zahl der Makromoleküle pro Kubikzentimeter oder dergleichen fungiert. Ein Beispiel hierfür werden wir bei der Ermittlung der Zustandsgleichung eines aus Makromolekülen aufgebauten Festkörpers (Kautschuk usw.) antreffen (§ 6).

Die Erscheinungen, die vermittels „innermolekularer Statistik“ behandelt werden können bzw. müssen, sind sehr zahlreich. Prinzipiell gehört die Physik und Chemie jeder Substanz hieher, die sich aus Makromolekülen zusammensetzt.

Es ist vielleicht lehrreich, die hier vorliegenden Verhältnisse mit denen bei *Mehr-Elektron-Atomen* zu vergleichen. Prinzipiell kann man ja auch ein Uranatom mit seinen 92 Elektronen *dynamisch* — etwa nach der HARTREESCHEN Methode — behandeln. Die Rechenarbeit wäre aber so groß, daß man *in praxi* doch zu einer *statistischen* Methode — nach THOMAS-FERMI — greift. Die Anwendung einer statistischen Methode erfolgt also in diesem Fall mehr aus rechentechnischen Gründen. Anders bei den Makromolekülen. Da handelt es sich um *Temperaturabhängigkeiten*. Und die Temperatur ist *nur* statistisch definiert. Bei den Makromolekülen muß somit grundsätzlich eine statistische Methode zur Anwendung gelangen².

² Natürlich gibt es eine Reihe von Phänomenen, betreffend Makromoleküle, bei denen man von der (Wärme-)Bewegung der Teilmoleküle des Makromoleküls in erster Näherung absehen darf und bei denen es genügt, den Makromolekülen eine spezifizierte, starre Gestalt modellmäßig zuzuweisen. (Kugel-, Ellipsoid- usw. -Form; starre Kettenmoleküle: aromatische Verbindungen ohne freie Drehbarkeit.)

Ein (experimentell verifizierbares) Kriterium dafür, daß ein aus mehreren Teilen aufgebautes Gebilde eine statistische Gesamtheit bildet, bietet das Auftreten von *Schwankungen*³. Bei einer aus Makromolekülen zusammengesetzten Substanz sind nun drei Arten von Schwankungen zu unterscheiden: 1. Schwankungen eines einzelnen herausgegriffenen Teilmoleküls des ganzen Makromoleküls, 2. Schwankungen des ganzen Makromoleküls, 3. Schwankungen der makroskopischen Substanz. Die Schwankungen 1 überwiegen im allgemeinen weitaus.

Ein — auch experimentell untersuchtes — Beispiel für die Schwankungen 1. bildet der Einfluß der Wärmebewegung auf die Röntgen- bzw. Elektronenbeugung an größeren Molekülen⁴. Der Nachweis der Schwankungen 2. und 3. ist wegen ihrer Kleinheit — die Schwankungen sind um so ausgeprägter, je kleiner die Anzahl der Bestandteile des betrachteten Gebildes ist — schwieriger⁵.

Zu den Erscheinungen, bei denen die Wärmebewegung innerhalb der Makromoleküle einen wesentlichen Zug bildet, gehören die mit der Interferenz der Eigenschwingungen zusammenhängenden Phänomene, wie Schwingungszerfall mehratomiger Moleküle⁶, „kracken“ von Petroleumketten⁷, ferner allgemein: physikalische und chemische Prozesse mit Temperaturabhängigkeit, wie thermische Dissoziation u. dgl. m. In allen diesen Fällen ließe sich prinzipiell der statistische Charakter der Prozesse durch den Nachweis entsprechender Schwankungserscheinungen belegen.

Im allgemeinen erfordert die Anwendbarkeit der statistischen Mechanik auf ein System die Kenntnis der Energiefunktion (bzw. der Energiestufen) desselben. Nun ist aber schon die Berechnung der Energiefunktion eines dreiatomigen Moleküls eine äußerst schwierige, noch fast ungelöste Aufgabe. Im Gegensatze zum Problem der innermolekularen Statistik von Makromolekülen im

³ Von exzeptionellen Fällen: nur ein mikroskopischer Zustand, keine Schwankungen, sehen wir hier ab.

⁴ Vgl. insbesondere die Elektronenbeugungsversuche von R. WIERL an Kohlenwasserstoffen.

⁵ Ein Beispiel für die Schwankungen 2. tritt bei den erwähnten Elektronenbeugungsversuchen auf; R. WIERL, Ann. Phys., 8, 1931, 541; 13, 1932, 453.

⁶ Vgl. K. F. HERZFELD, in MÜLLER-POUILLET, Bd. III, 2. Hälfte, 1925; VIEWEG, Braunschweig, I. c., S. 199; M. POLANYI und E. WIGNER, Z. phys. Chem., A 139, 1928, 439.

⁷ H. PELZER, Z. Elektrochem., 39, 1933, 608.

allgemeinen läßt jedoch die Statistik der Kettenmoleküle (aliphatischer Verbindungen) mit „freier Drehbarkeit“ im speziellen eine angenäherte Lösung auch ohne Kenntnis der Energiefunktion zu. *Wir können nämlich einen Zustand des Makromoleküls hier anstatt durch seine Gesamtenergie charakterisieren durch seine gesamte Längen-, Flächen- bzw. Raum-Ausdehnung, und entsprechend diesen Makrozustand realisieren nicht durch Mikrozustände verschiedener Energie, sondern durch solche verschiedener Ausdehnung.* Ob diese Mikrozustände nun exakt oder nur angenähert gleiche Energie aufweisen, ist für unsere Behandlungsweise irrelevant, da wir ja anstatt einer „Energiestatistik“ eine „Lagenstatistik“ verwenden⁸. Unser Verfahren ist notwendig ein Mittel Ding zwischen rein molekularer und phänomenologischer Statistik, wie ja auch der Begriff der freien Drehbarkeit selbst ein halb-phänomenologischer ist.

Bei Verwendung der Energiestatistik würde die BOLTZMANNSCHE Wahrscheinlichkeitsfunktion temperaturabhängig herauskommen. Bei unserem Modell und Lagenstatistik auf Grund der freien Drehbarkeit wird jedoch die Wahrscheinlichkeitsfunktion nur abhängen von den (molekularen) Daten des Kettenmoleküls und den Raumkoordinaten — unabhängig von der Temperatur. Hierauf kommen wir noch zurück.

Die Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsfunktion — ohne jede Thermodynamik — ermöglicht, die statistisch-mittlere Ausdehnung des Kettenmoleküls anzugeben. Dies ist für die Viskosität und Strömungsdoppelbrechung biegsamer Kettenmoleküle von großer Bedeutung⁹. Freilich muß hier bemerkt werden, daß die Definition der mittleren Ausdehnung nicht ganz eindeutig ist. Ferner läßt

⁸ Es stört uns daher auch nicht, daß die Existenz von Mikrozuständen gleicher Energie eine hochgradige, dynamisch wahrscheinlich sogar unmögliche Entartung beim Modell des Makromoleküls darstellt und auch in der Energiestatistik — die wir aber ebensowenig kennen wie die Energien selbst — zu Schwierigkeiten Anlaß geben dürfte.

⁹ Wie eine Diskussion auf dem Madrider Kongreß für reine und angewandte Chemie im April dieses Jahres zeigte, hat auch W. KUHN dieses spezielle Problem der statistisch-mittleren Ausdehnung in ähnlicher Weise angepackt. Herr KUHN stellte uns kürzlich — nachdem diese unsere Arbeit im wesentlichen schon abgeschlossen vorlag — das Manuskript seiner in der Kolloid-Z. erscheinenden (Anmerkung bei der Korrektur; unterdessen erschienen in Bd. 68, S. 2) Arbeit freundlich zur Verfügung. Wir kommen auf diese schöne Arbeit an geeigneter Stelle noch zu sprechen.

sich aus der Feststellung¹⁰ der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Lösungen von Hochpolymeren folgern, daß das mittlere Knäuelvolumen dieser Moleküle eben von der Temperatur abhängt.

Zu bemerken ist noch, daß eine völlig freie Drehbarkeit¹¹ im allgemeinen nicht existieren wird. Vielmehr dürfte fast stets eine (wenn auch manchmal nur kleine) Behinderung der freien Drehbarkeit stattfinden.

Wegen diesem Vorbehalt und der schon erwähnten nicht exakten Ermittelbarkeit der Wahrscheinlichkeitsfunktion kann es nicht unser Ziel sein, die beobachteten Zusammenhänge für Makromoleküle quantitativ-exakt ausdeuten zu wollen. Die genauen Eigenschaften eines Kautschukstückes z. B. wird man auch weiterhin genauer nur durch Messungen ermitteln können. Was wir hingegen anstreben, ist die Interpretation der typischen Eigenschaften der Kettenmoleküle sowie die Herleitung schon bekannter oder neuer allgemeiner Gesetzmäßigkeiten auf Grund der als bekannt vorausgesetzten molekularen Daten (Zahl der Teilmoleküle, ihr Abstand und Valenzwinkel) und des Konzeptes der freien Drehbarkeit. Hierbei ist natürlich für die Anwendbarkeit unserer Betrachtungen nicht erforderlich, daß das betreffende Kettenmolekül in Wirklichkeit die freie Drehbarkeit aufweist, vielmehr genügt es, wenn es sich so verhält, „als ob“ es frei drehbar wäre.

§ 1. Exkurs über die freie Drehbarkeit bei Kettenmolekülen und deren statistische Konsequenzen.

Der Begriff der *freien Drehbarkeit* wurde in der klassischen Stereochemie eingeführt, um das Fehlen von Isomeren bei den symmetrischen Äthanderivaten (abweichend von den Äthylenderivaten) zu deuten. Zu einer Präzisierung des Begriffes reichten die rein chemischen Tatsachen jedoch nicht aus. Die Anbahnung einer Klärung erfolgte vielmehr erst durch die Heranziehung physikalischer Tatsachen (Dipolmomente, Kerr-Konstanten, optische Aktivität, spezifische Wärmen, schließlich Röntgen- und Elektronenbeugung) und theoretischer Ansätze über die innermolekularen Potentiale. Letztere beschränken sich allerdings auf Äthan und Dichloräthan, die wegen der geringen Zahl ihrer Teil-

¹⁰ Hier sind zahlreiche Arbeiten aus den letzten Jahren zu nennen. Am besten orientiert man sich aus dem Buch: H. STAUDINGER, Der Aufbau der hochmolekularen organischen Verbindungen; Springer, Berlin 1932.

¹¹ Die wir einfachheitshalber angenommen hatten; vgl. hierzu § 1.

moleküle keineswegs als Makromoleküle angesehen werden können und keine statistische Behandlung ertragen; sie erlauben aber, ein Bild über das Zustandekommen der freien Drehbarkeit überhaupt zu gewinnen. Hienach ist das Auftreten der freien Drehbarkeit eine Folge der Drehungssymmetrie der Ladungsverteilung bei einer einfachen Bindung um die Valenzrichtung. Das wäre die sogenannte unbehinderte freie Drehbarkeit, bei der eine wirkliche konstante Drehung infolge Wärmebewegung statthat. Das Hinzutreten der VAN DER WAALSSCHEN Kräfte bewirkt jedoch im allgemeinen, daß bei der Drehung gewisse Gleichgewichtslagen (also verschiedene Isomere) auftreten, die sich jedoch energetisch nur so wenig unterscheiden, daß sie chemisch nicht voneinander zu trennen sind. Ist nun kT klein gegen die Differenz der potentiellen Energie zweier Gleichgewichtslagen, so werden die drehbaren Gruppen (kleine) Schwingungen um diese Gleichgewichtslagen ausführen. Mit zunehmender Temperatur gehen diese Schwingungen allmählich in eine ungleichmäßige Drehung über, die schließlich in der Grenze $T \rightarrow \infty$ eine gleichförmige wird.

Bei den (verwickelten) Makromolekülen, mit denen wir zu tun haben werden, lassen uns die theoretischen Ansätze und auch die obgenannten physikalischen Tatsachen, die für so große Moleküle noch nicht bekannt sind, im Stich. Immerhin würde eine für Äthan durchgeführte Rechnung von H. EYRING¹² wahrscheinlich machen, daß bei den aliphatischen Ketten für Zimmertemperatur schon freie Drehbarkeit vorhanden ist — die Übertragbarkeit der Rechnungen für Äthan auf längere Ketten vorausgesetzt.

Ein Kettenmolekül (mit freier Drehbarkeit) besteht aus Teilmolekülen, die man sich als durch Stäbe (Bindungen) verbunden vorstellen kann, wobei die Stäbe eben „frei drehbar“ sind, d. h. alle Bewegungen ausführen können, die die Konstanz der Stablängen und der Valenzwinkel nicht verletzen. Z. B. kann bei einer Kette, bestehend aus *drei* Teilmolekülen, d. h. zwei Stäben, jeder der Stäbe um den anderen als Achse einen Kegel beschreiben.

Die Definition der (effektiven) *Länge einer Kette* ist nicht ganz eindeutig zu treffen. Man sieht dies schon am obigen Zwei-Stab-Fall. Je nachdem nämlich, ob der Valenzwinkel $\geq 60^\circ$ ist, würde man wohl die Verbindungsstrecke der zwei Stäbe bzw. die Länge eines Stabes¹³ als Länge der Kette ansehen. Ähnlich steht es mit der Definition der (effektiven) *Breite*.

¹² H. EYRING, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, 3191.

¹³ Hiebei wurde die Gleichheit der Länge beider Stäbe vorausgesetzt.

Noch mehrdeutiger wird der Begriff der Länge und Breite, oder etwas allgemeiner, der räumlichen Ausdehnung bei mehr als drei Teilmolekülen, d. h. mehr als zwei Stäben. Während nämlich bei zwei Stäben die „Länge“ (und auch die Breite) durch die freie Drehbarkeit *nicht* geändert wird, tritt bei drei und mehr Stäben eine solche *Änderung* ein, wie man durch eine einfache geometrische Betrachtung erkennt. Zu diesem Zwecke definieren wir bestimmtheithalber (und in Hinblick auf das Folgende) als Länge die Verbindungsstrecke zwischen dem Anfangspunkt des ersten und dem Endpunkt des letzten Stabes. Diese Länge hängt aber offenbar von den „freien Drehungen“ ab. Statt von Stäben können wir auch von Vektoren sprechen, da ja den Stäben Betrag *und* Richtung zukommt. Bleiben wir insbesondere bei der soeben getroffenen Definition der Länge, so haben wir einfach mit der Addition von „frei drehbaren“ Vektoren zu tun.

Die Abhängigkeit der „Länge“ der Kette von der freien Drehung ist das für unsere Betrachtungen entscheidende Moment. Dies hat nämlich zur Folge, daß diese „Länge“ nur *statistisch* definiert werden kann. Die freien Drehungen erfolgen nämlich so rasch, daß nur Mittelwerte zur Beobachtung gelangen können, mit anderen Worten: die Länge ist keine scharf bestimmte Größe, sondern hängt von der Genauigkeit ab, mit der wir die freien Drehungen verfolgen können.

Die Verhältnisse sind ähnlich denen bei der BROWNSCHEN Bewegung, wo ja z. B. die Translationsgeschwindigkeit der Teilchen auch keine scharf definierte Größe ist, sondern von der Genauigkeit abhängt, mit der wir die Translation verfolgen können (vgl. hiezu den Einfluß der Wärmebewegung auf die Elektronen- bzw. Röntgenbeugung). Die Analogie mit der BROWNSCHEN Bewegung erhellt übrigens auch daraus, daß die „Stäbe“ bzw. „Vektoren“ offenbar den von den Teilchen unter Einfluß der Wärmebewegung (des Lösungsmittels) zurückgelegten einzelnen geradlinigen Wegstücken („Schritten“) entsprechen, während einem ganzen Kettenmolekül die Gesamtheit dieser einzelnen Schritte *eines und desselben* Teilchens (also *eine* Zickzackbahn) korrespondiert¹⁴. Die freien Drehungen bzw. Translationen (oder auch BROWNSCHEN Rotations-

¹⁴ Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch darin, daß die Zahl der Stäbe eines Kettenmoleküls konstant und damit die maximale Länge der Kette vorgegeben ist, während die Zahl der Schritte eines und desselben Teilchens bei der BROWNSCHEN Bewegung nicht fest ist. Vgl. Anmerkung 15 auf S. 100.

bewegungen) werden beidemals durch dasselbe Agens, die Wärmebewegung der Moleküle des Lösungsmittels bzw. der Teilmoleküle des Kettenmoleküls, selbst bewirkt.

Zur Ermittlung der statistischen Ausdehnung eines Kettenmoleküls wird die Kenntnis einer Verteilungsfunktion W benötigt, die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß ein Kettenmolekül mit vorgegebener Stablänge, Stabanzahl und Valenzwinkel eine Länge bzw. Ausdehnung vorgegebener Größe aufweist. Die Bestimmung der statistischen Ausdehnung erfolgt dann durch Mittelbildung über die Länge bzw. Breite vermöge W . Bei der Berechnung von W wird bloß die Annahme gemacht, daß die freien Drehungen *ungeordnet* erfolgen¹⁵. Daß es sich speziell um Wärmebewegungen handelt, ist bei dem in dieser Arbeit zwecks Vereinfachung eingenommenen Standpunkt nicht ersichtlich, W kommt temperaturunabhängig heraus.

Wesentlich für das Folgende ist der Umstand, daß die Verteilungsfunktion W im Rahmen der für eine Lagenstatistik — anstatt der üblichen Energiestatistik — geeignet adaptierten BOLTZMANN'SCHEN Methode als zum wahrscheinlichsten Zustand gehörig hergeleitet werden kann. Wir zeigen dies explizite im nächsten Paragraphen am Beispiel des einfachsten eindimensionalen Modells für ein Kettenmolekül. Wir werden sehen, daß diesem Modell eine allgemeinere Bedeutung zukommt, indem es, erweitert, auch das statistische Gebaren eines wirklichen Kettenmoleküls zu beschreiben gestattet.

§ 2. BOLTZMANN'SCHE Lagenstatistik in einer Dimension.

Zwecks Illustration ersetzen wir zunächst das in der Einleitung und im vorhergehenden Paragraphen formulierte Problem des Kettenmoleküls mit freier Drehbarkeit durch etwas einfachere Probleme, nämlich die der „Irrwanderung“ bzw. des „Irrflugs“, Probleme, die von RAYLEIGH¹⁶ seit 1880 wiederholt behandelt

¹⁵ Man hat hier einen ähnlichen Fall, wie bei der Herleitung des EINSTEIN'SCHEN Gesetzes für das mittlere Abstandsquadrat bei der BROWN'SCHEN Bewegung, wo man zunächst auch nicht mehr anzunehmen braucht, als daß die Bewegungen ungeordnet erfolgen. Die Temperaturabhängigkeit von $\bar{x}^2 (= 2Dt)$ kommt erst mittelbar durch die T -Abhängigkeit von $D (= BkT)$ zustande. Von vornherein gilt übrigens $\bar{x}^2 \sim n$ (Zahl der Schritte). Also ist die Inkonstanz von n wesentlich für die T -Abhängigkeit von \bar{x}^2 . Vgl. auch Anmerkung 14 auf S. 99.

¹⁶ LORD RAYLEIGH, Scientific Papers Vol. VI, 604, 627: daselbst Hinweise auf die früheren Arbeiten des Autors. Erste Arbeit: Phil. Mag. Vol. 10, 1880, S. 73, oder Scientific Papers, Vol. I, 491.

wurden, wegen ihres Zusammenhanges mit der Frage nach der Superposition einer großen Anzahl von Wellen willkürlicher Phase, bis er 1919 eine, in gewissem Sinne abschließende Diskussion der Frage vornehmen konnte.

Die Irrwanderung („random walk“) besteht darin, daß ein Wanderer in willkürlicher Richtung eine Strecke l_1 zurücklegt, hierauf in einer anderen Richtung, die mit der ersten den Winkel ϑ_1 bildet, die Strecke l_2 wandert, sodann eine Strecke l_3 durchmißt, deren Richtung mit der von l_2 einen Winkel ϑ_2 einschließt usw. Die Winkel ϑ_i sollen hierbei zufällige sein. Gefragt wird nach der Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Wanderer nach n Strecken einen vorgegebenen Weg $L \leq \sum_1^n l_i$ zurücklegt. Der „Irrflug“ („random flight“) bildet die dreidimensionale Verallgemeinerung der „Irrwanderung“. Kurz gesprochen handelt es sich um die Addition von n zwei- bzw. dreidimensionalen Vektoren, die zufällige Winkel miteinander einschließen, wobei nach der Wahrscheinlichkeit dafür gefragt wird, daß der Schlußvektor eine vorgegebene Länge erreicht.

Die Vereinfachung gegenüber dem eigentlichen Problem der freien Drehbarkeit liegt darin, daß wir auch den (festen) Valenzwinkel als zufällig variabel ansehen. Übrigens sind die Längen l_i der Strecken, die Abstände der Teilmoleküle bei vielen Kettenmolekülen exakt gleich, und dies werden wir auch in der Folge annehmen.

Einfacher als die „Irrwanderung“ und der „Irrflug“ ist die Addition eindimensionaler Vektoren zu behandeln. An Stelle der Winkel ϑ_i treten hier die zwei möglichen Richtungssinne: positiv und negativ.

Wir idealisieren also das Kettenmolekül durch n Stäbe vom gleichen Absolutwert der Länge l , wobei die Stäbe zweier „Längenzustände“ fähig sind, nämlich der beiden „Längen“ $+l$ und $-l$, die für die „Gesamtlänge“ mit ihrem Vorzeichen in Rechnung zu setzen sind. Die Gesamtlänge ist dann die Vektorsumme der einzelnen Vektoren $+l$ und $-l$. Sind z. B. n_1 positive und n_2 negative Stäbe vorhanden ($n_1 + n_2 = n$), so ist die Gesamtlänge gegeben durch: $n_1 (+l) + n_2 (-l) = l (n_1 - n_2)$. Der freien Drehbarkeit entspricht, wie schon gesagt, daß zwei „Längen“ möglich sind, dem zufälligen Charakter der freien Drehungen, daß es auch hier zufällig sei, ob ein Stab eine positive oder eine negative

Länge aufweist, der Gleichheit der apriori-Wahrscheinlichkeit der Drehungen die Gleichheit der apriori-Wahrscheinlichkeit für die positiven und negativen Stäbe.

In der BOLTZMANN'SCHEN Energiestatistik korrespondiert diesem Modell eine Gesamtheit von n Gasmolekülen, deren jedes nur zweier Zustände (mit den Energien $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$ etwa) fähig ist und wo beide Zustände gleich wahrscheinlich sind.

Die BOLTZMANN'SCHE Wahrscheinlichkeit dafür, daß n_1 Stäbe (Gasmoleküle) die Länge $(+l)$ (die Energie $+\varepsilon$) und n_2 Stäbe (Gasmoleküle) die Länge $(-l)$ (die Energie $-\varepsilon$) haben, ist bekanntlich¹⁷:

$$W = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{n_1! n_2!} \quad (1, 2)$$

mit der Nebenbedingung der Konstanz der Anzahl der Stäbe (Gasmoleküle):

$$n = n_1 + n_2. \quad (2, 2)$$

Für große n hat W ein Maximum bei

$$n_1 = n_2 = \frac{n}{2}, \quad (3, 2)$$

also bei der *gleichmäßigen Verteilung*, (3, 2) ist der *wahrscheinlichste Zustand* im Sinne BOLTZMANN'S. Man leitet (3, 2) bekanntlich ab, indem man das Maximum von $\log W$ mit Beachtung von (2, 2) bestimmt, wobei für $n!$, $n_1!$ und $n_2!$ die STIRLING'SCHE Formel verwendet wird.

Physikalisch entspricht für Gase die gleichmäßige Verteilung (3, 2) der Abwesenheit äußerer Kräfte. Die Gesamtenergie des Gases: $E = n_1 (+\varepsilon) + n_2 (-\varepsilon) = \varepsilon (n_1 - n_2)$ wurde nicht vorgegeben und verschwindet gemäß (3, 2).

Analog läßt sich (3, 2) für unser Modell interpretieren. Die Gesamtlänge der Kette $L = n_1 (+l) + n_2 (-l) = l(n_1 - n_2)$ wurde gleichfalls nicht vorgegeben und verschwindet gemäß (3, 2).

Wirken auf die Gasmoleküle Kräfte, so tritt zur Nebenbedingung der Konstanz der Teilchenzahl noch die der Gesamtenergie:

$$E = n_1 (+\varepsilon) + n_2 (-\varepsilon) = \varepsilon (n_1 - n_2). \quad (4, 2)$$

Aus allen mit (2, 2) verträglichen Komplexionen scheiden dann alle jene aus, die mit der Energiekonstanz nicht verträglich sind. Die mikroskopischen Zustandsverteilungen, durch die ein

¹⁷ Die Raumerfüllung durch die Teilmoleküle des Kettenmoleküls wird hierbei zunächst vernachlässigt.

makroskopischer Zustand realisiert werden kann, werden also jetzt durch zwei Nebenbedingungen eingeschränkt. Es sei noch betont, daß durch die *zwei* Nebenbedingungen (2, 2) und (4, 2) ebenfalls in dem von uns hier betrachteten Fall nur *zwei* Zustände n_1 und n_2 schon völlig bestimmt werden. Es gibt somit — gänzlich abweichend von dem gewöhnlich betrachteten Fall (unendlich) vieler mikroskopischer Zustandsverteilungen — hier nur *einen einzigen* Zustand, der auch die Rolle des wahrscheinlichsten Zustandes übernimmt. Es ist danach klar, daß der Temperaturbegriff für solch ein „Gas“ nicht einföhrbar ist. Man hat eine Art Nullpunktsenergie.

Analog zu (4, 2) kennzeichnen wir nun einen makroskopischen Zustand unseres Kettenmoleküls durch die vorgegebene Gesamtlänge desselben:

$$L = n_1 (+l) + n_2 (-l) = l (n_1 - n_2). \quad (5, 2)$$

Durch (5, 2) und (2, 2) werden n_1 und n_2 eindeutig bestimmt zu:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= \frac{1}{2} \left(n + \frac{L}{l} \right) \\ n_2 &= \frac{1}{2} \left(n - \frac{L}{l} \right) \end{aligned} \right\} \quad (6, 2)$$

Einsetzung von (6, 2) in (1, 2) gibt:

$$W(n, l; L) = \left(\frac{1}{2} \right)^n \frac{n!}{\left[\left(\frac{1}{2} n + \frac{L}{l} \right) \right]! \left[\left(\frac{1}{2} n - \frac{L}{l} \right) \right]!}. \quad (7, 2)$$

Dieser Ausdruck gibt also die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß unser Kettenmolekül vorgegebener Stabanzahl (n) und -länge (l) die statistische Gesamtlänge L hat. Aus (7, 2) folgt, daß

$$L \leq nl$$

ist, wie es sein muß, da die W -Funktion für $L > nl$ ihren Sinn verliert. Ist n gerade, so hat L die $(n + 1)$ Werte:

$$0 \cdot l, \pm 2l, \pm 4l \dots, \pm nl; \quad (7a, 2)$$

Ist n ungerade, so kann L die $(n + 1)$ Werte:

$$\pm 1l, \pm 3l \dots, \pm nl$$

annehmen. Das Intervall zwischen den aufeinanderfolgenden resultierenden L -Werten ist also gleich $2l$.

Für die uns interessierenden Kettenmoleküle ist nun n sehr groß und l sehr klein. In diesem Falle können wir die strenggenommen nur diskreter Werte fähigen n , n_1 und n_2 in (7, 2) angenähert als kontinuierlich-variabel ansehen und entsprechend von den diskreten Faktoriellen gemäß der Definitionsformel:

$$n! = \Gamma(n + 1) \quad (8, 2)$$

zu den kontinuierlichen Γ -Funktionen übergehen. Aus (7, 2) kommt mit (8, 2) und Beachtung des Umstandes, daß das Intervall zwischen den aufeinanderfolgenden resultierenden L -Werten gleich $2l$ ist:

$$W^*(n, l; L) dL = W(n, l; L) \frac{dL}{2l} = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma\left[\frac{1}{2}\left(n + \frac{L}{l}\right) + 1\right] \Gamma\left[\frac{1}{2}\left(n - \frac{L}{l}\right) + 1\right]} \frac{dL}{2l} \quad (9, 2)$$

als Wahrscheinlichkeit dafür, daß die resultierende Gesamtlänge zwischen L und $L + dL$ liegt, wobei dL ein Vielfaches der kleinen Länge $2l$ beträgt.

Wir wollen nun annehmen, daß $\frac{n}{2}$ und damit erst recht n so groß sind, daß für $\frac{n}{2}! \left[= \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) \right]$ sowie $n! \left[= \Gamma(n + 1) \right]$ die STIRLINGSCHE asymptotische Näherungsformel:

$$n! = \Gamma(n + 1) \sim n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \quad (10, 2)$$

verwendet werden darf; für Kettenmoleküle, für die dies nicht zutrifft, kann eben *keine* innermolekulare Statistik getrieben werden. Wegen $n_1 = \frac{1}{2}\left(n + \frac{L}{l}\right) \geq \frac{n}{2}$ kann dann (10, 2) stets auch für $n_1!$ angewendet werden. Für $n_2! \left\{ = \left[\frac{1}{2}\left(n - \frac{L}{l}\right)\right]! \right\}$ gilt dies bloß im Falle $x \ll n$. Demgemäß haben wir zwei Fälle zu unterscheiden ($n, \frac{n}{2} \gg 1$ gilt beidemal!). Wir setzen: $\frac{L}{l} = x$ oder (was dasselbe ist) $l = 1$.

a) $n \gg x$: Hier können wir für alle drei Γ -Funktionen in (9, 2) die STIRLINGSCHE Formel (10, 2) einsetzen und erhalten nach einiger Rechnung unter Beachtung der Voraussetzung¹⁸ $x \ll n$:

$$W^*(n; x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{x^2}{2n}} dx = \frac{1}{l} \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{L^2}{2n l^2}} dL = W^*(n, l; L). \quad (11, 2)$$

[Die Rechnung erfolgt zweckmäßig für $\log W^*$. Einsetzung von (10, 2) in (9, 2) gibt:

¹⁸ Man erkennt schon aus (7, 2) leicht, daß für $n \gg 1$ die Wahrscheinlichkeit $W^*(n; x)$ nur bei $x \ll n$ merkliche Werte annimmt.

$$\begin{aligned} \log W^* = & \left(n + \frac{1}{2}\right) \log n - n + \frac{1}{2} \log 2\pi - (n+1) \log 2 - \frac{1}{2}(n+1+x) \cdot \\ & \cdot \log \frac{1}{2}(n+x) + \frac{1}{2}(n+x) - \frac{1}{2} \log 2\pi - \frac{1}{2}(n+1-x) \cdot \\ & \cdot \log \frac{1}{2}(n-x) + \frac{1}{2}(n-x) - \frac{1}{2} \log 2\pi = -\frac{1}{2} \log 2\pi n - \\ & - \frac{1}{2}(n+1+x) \log \left(1 + \frac{x}{n}\right) - \frac{1}{2}(n+1-x) \log \left(1 - \frac{x}{n}\right). \end{aligned}$$

Entwicklung der Logarithmen von $\left(1 + \frac{x}{n}\right)$ und $\left(1 - \frac{x}{n}\right)$ [$x \ll n!$] mit schließlicher Beschränkung auf Terme $\sim x^2/n^2$ unter Beachtung von $n \gg 1$ liefert dann nach Antilogarithmieren (11, 2)].

Aus (11, 2) ergibt sich auch für $L > nl$ eine endliche, wenn auch sehr kleine Wahrscheinlichkeit. Der hiedurch begangene Fehler entspricht (genau) den Vernachlässigungen, die wir bei der Herleitung von (11, 2) machten. Es gilt nämlich¹⁹ exakt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W^* dx = 1, \quad (12, 2)$$

so daß man auch bei den Mittelbildungen die Integrationsgrenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ nehmen darf²⁰.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der *Absolutbetrag* von L zwischen L und $L + dL$ liegt, ist natürlich doppelt so groß als W^* in (11, 2):

$$W_{\text{abs}}^* = 2 W^*; \quad (11a, 2)$$

der Bereich von $|L|$ erstreckt sich hierbei von 0 bis ∞ :

$$\int_0^{\infty} W_{\text{abs}}^* dL = 1. \quad (12a, 2)$$

Für den Mittelwert von L ergibt (11, 2) den Wert Null:

$$\bar{L} = \int_{-\infty}^{+\infty} L W^* dL = 0, \quad (13, 2)$$

wie dies schon die Ausführungen auf S. 102 enthalten. Für den Mittelwert von $|L|$ folgt hingegen ein von Null verschiedener Betrag:

¹⁹ Für die exakte Formel (7, 2) gilt natürlich: $\sum_{-nl}^{+nl} W(n, l; L) = W(n, l; 0) + 2 \sum_{2}^{+nl} W(n, l; L) = 1$ für gerade n und analog auch für ungerade n .

²⁰ $\int_{-n}^{+n} W^* dx = 2 \int_0^n W^* dx = \sqrt{\frac{2}{n\pi}} \int_0^n e^{-x^2/2n} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\frac{n}{2}}} e^{-u^2} du = \Phi\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\right).$

Für $n=8$ ergibt sich: $\Phi\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\right) = \Phi(2) = 1 - 4 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$ und für $n=32$ bereits: $\Phi\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\right) = \Phi(4) = 1 - 1 \cdot 5 \cdot 10^{-8}.$

$$|\overline{L}| = \int_0^{\infty} L W_{\text{abs}}^* dL = 2 \int_0^{\infty} L W^* dL = l \sqrt{n} \sqrt{\frac{2}{\pi}}. \quad (13a, 2)$$

Für den Mittelwert von L^2 folgt:

$$\overline{L^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} L^2 W^* dL = nl^2. \quad (14, 2)$$

In (11, 2) kommen nun n und l bloß in der Kombination nl^2 bzw. $\sqrt{n \cdot l^2}$ vor, so daß man durch Einführung von $\overline{L^2}$ erhält:

$$W^*(n, l; L) = W^*(\overline{L^2}; L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{L^2}}} e^{-\frac{L^2}{2\overline{L^2}}}. \quad (15, 2)$$

Hieran knüpfen wir zwei Bemerkungen:

1. (15, 2) bildet einen Spezialfall des GAUSSSCHEN Fehlergesetzes. Dies war auch zu erwarten. Denn (7, 2) stellt einen Spezialfall der NEWTONSCHEN Formel dar und (15, 2) den entsprechenden Spezialfall eines von LAPLACE auf Grund der STIRLINGSCHEN Formel für die NEWTONSCHE Formel hergeleiteten Näherungsausdruckes.

2. Weiß man, daß ein Wahrscheinlichkeitsgesetz den Typus (15, 2) des Fehlergesetzes aufweist:

$$W = A e^{-\beta L^2}, \quad (16, 2)$$

so sind die zwei Koeffizienten A und β durch den Mittelwert von $\overline{L^2}$ wie folgt bestimmt:

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{L^2}}}; \quad \beta = \frac{1}{2\overline{L^2}}. \quad (16a, 2)$$

b) $x \sim n$. Hier können wir für $\Gamma(n+1)$ sowie $\Gamma(n_1+1) = \Gamma\left[\frac{1}{2}(n+x)+1\right]$ die STIRLINGSCHE Formel (10, 2) verwenden, während wir für $\Gamma(n_2+1) = \Gamma\left[\frac{1}{2}(n-x)+1\right]$ eine andere, konvergente Reihenentwicklung, die gerade für kleine Werte von n_2 gilt, heranziehen. Diese lautet²¹:

$$\log \Gamma(z+1) = -Cz + \frac{\zeta(2)}{2} z^2 - \frac{\zeta(3)}{3} z^3 + \frac{\zeta(4)}{4} z^4 - \dots \quad (17, 2)$$

mit

$$C = 0.5742 \dots \text{ (EULERSCHE Konstante);}$$

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} \text{ (RIEMANNSCHE Zetafunktion).} \quad (17a, 2)$$

²¹ Da diese Reihe eine alternierende ist, beträgt der Fehler weniger als den Absolutbetrag des letzten noch mitgenommenen Terms.

Für die niedrigsten ganzen Zahlen s gilt:

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}; \zeta(3) = \frac{\pi^3}{25.7946...}; \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \dots \quad (17b, 2)$$

Bildet man den Logarithmus von W^* in (9, 2), setzt für $\Gamma(n+1)$ und $\Gamma(n_1+1)$ die STIRLINGSCHE Formel (10, 2), für $\Gamma(n_2+1)$ jedoch die Entwicklung (17, 2) an, so folgt nach Antilogarithmierung:

$$W^* dx = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{n-x+1}{2}} \frac{n^{n+\frac{1}{2}}}{(n+x)^{\frac{1}{2}[n+x+1]}} \cdot e^{(C-1)\frac{1}{2}(n-x) - \frac{\pi^2}{12}\frac{1}{4}(n-x)^2 + \dots} \quad (18, 2)$$

Für sehr kleine $(n-x)$ darf man die e -Potenz durch die ersten zwei Terme ihrer Entwicklung ersetzen und erhält dann:

$$W^* dx = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{n-x+1}{2}} \frac{n^{n+\frac{1}{2}}}{(n+x)^{\frac{1}{2}[n+x+1]}} \cdot \left[(C-1)\frac{1}{2}(n-x)\right]. \quad (18a, 2)$$

Eine bessere Näherung, als (11, 2) darstellt, bekommen wir, wenn wir zu der üblichen Form (10, 2) der STIRLINGSCHE Formel, die in Wirklichkeit bloß den dominanten Term einer nach steigenden Potenzen von $1/n$ entwickelten divergenten, asymptotischen Reihe bildet, noch weitere Terme mitnehmen:

$$n! = \Gamma(n+1) \sim n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \left[1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{288n^2} + O\left(\frac{1}{n^3}\right)\right]. \quad (19, 2)$$

Einsetzung von (19, 2) in (9, 2) (für alle drei Γ -Funktionen) gibt:

$$W = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{x^2}{2n}} \left[1 - \frac{1}{4n} \left(1 - \frac{2x^2}{n} + \frac{x^4}{3n^2}\right) + \frac{1}{32n^2} \left(1 - \frac{44x^2}{3n} + \frac{38x^4}{3n^2} - \frac{12x^6}{5n^3} + \frac{x^8}{9n^4}\right) + O\left(\frac{1}{n^3}\right)\right], \quad (20, 2)$$

gültig für $O(x) \leq \sqrt{n}$. Interessant ist es, daß durch (20, 2) der Ausdruck (7, 2) selbst für mäßige n -Werte und für $x \leq n$ recht gut approximiert wird, jedenfalls besser, als man von vornherein erwartet hätte. Dies geht deutlich aus der folgenden, von RAYLEIGH berechneten Tabelle für $n = 10$ hervor, die wir hier reproduzieren:

$n = 10$

x	0	2	4	6	8	10
W nach (7,2)	0.24609	0.20508	0.11719	0.04394	0.00977	0.00098
W nach (20,2)	0.24608	0.20509	0.11722	0.04392	0.00975	0.00102

Mit Ausnahme des Wertes für $x = 10$ (völlig gestreckte Kette) erhält man also bei Verwendung der STIRLINGSCHE Reihe

(19, 2) eine vorzügliche Näherung für (7, 2). Die Summe der W -Werte (für $x = \pm 0$ doppelt genommen) muß gleich 1 werden (vgl. Anm. 19 auf S. 105). Gemäß der Tabelle resultiert für diese Summe nach (20, 2): 1.00008.

§ 3. Dreidimensionale Verallgemeinerung der Statistik: W -Funktion für die Projektion des im Raume erreichten Abstandes auf eine vorgegebene Richtung.

Wir wollen uns zunächst von der Beschränkung befreien, daß unsere Stäbe nur in einer Richtung aufgereiht werden können. Wir betrachten nun den Fall, wo die Stäbe nach allen Raumrichtungen aneinandergereiht werden. Die Raumrichtungen seien alle gleich wahrscheinlich. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Projektion des im Raume erreichten Abstandes auf eine *vorgegebene Richtung* einen vorgegebenen Wert aufweist²². Auch diese Wahrscheinlichkeit läßt sich — wie kurz angedeutet werden möge — in enger Analogie zur BOLTZMANN'SCHEN Gasstatistik ermitteln.

Ein vorgegebener Wert der Projektion des im Raum erreichten Abstandes auf eine vorgegebene Richtung läßt sich durch verschiedene Anordnungen der Stäbe realisieren.

Diese verschiedenen Anordnungen lassen sich durch die Winkel charakterisieren, die die Stäbe miteinander einschließen. Durch direkte Verwendung der Projektionen der Stäbe auf die vorgegebene Richtung kann man jedoch die etwas umständliche explizite Benutzung dieser Winkel vermeiden. Zu diesem Behufe konstruieren wir eine Kugel vom Radius l um den (festen) Anfangspunkt der Kette als Mittelpunkt und repräsentieren die vorgegebene Richtung durch einen in dieser Richtung gezogenen Durchmesser der Kugel. Diesen Durchmesser teilen wir in z gleiche Strecken.

Wir können nunmehr die Bindung der Stäbe (gedanklich) lösen und die Anfangspunkte aller Stäbe durch Parallelverschiebungen (also mit Beibehaltung der ursprünglichen Richtung der Stäbe) mit dem Mittelpunkt der Kugel zusammenfallen lassen. Die Stäberichtungen werden dann durch Halbmesser gleicher Richtung der Kugel repräsentiert. Die *a priori*-Wahrscheinlichkeit

²² Die Lösung der hier formulierten Aufgabe ist für die Berechnung der Dehnungskurve von Kautschuk erforderlich, wie wir sehen werden (§ 6).

dafür, daß der Endpunkt der Projektion eines dieser Halbmesser auf den Durchmesser sich in einer der z Teilstrecken befindet, ist offenbar für diese alle gleich groß. Bezeichnen wir die sukzessiven Teilstrecken mit $s_1, s_2 \dots, s_z$, ferner die Anzahl der Halbmesser (Stäbe), für die der Endpunkt ihrer Projektion in $s_1, s_2 \dots, s_z$ hineinfällt, mit $n_1, n_2 \dots, n_z$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß n_1 Halbmesser den Endpunkt ihrer Projektion in s_1 , usw., schließlich n_z in s_z haben, ist dann:

$$W = \left(\frac{1}{z}\right)^n \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_z!} \quad (1, 3)$$

mit der Nebenbedingung:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_z. \quad (2, 3)$$

Im vorigen Paragraphen wurde der Spezialfall $z = 2$ betrachtet [vgl. (1, 2) und (2, 2)].

Wiederum hat W für große n ein Maximum bei

$$n_1 = n_2 = \dots = n_z = \frac{n}{z}, \quad (3, 3)$$

also bei der gleichmäßigen Verteilung.

Ein Unterschied gegenüber dem Fall $z = 2$ ergibt sich jedoch, wenn wir die Projektion der Kette auf die vorgegebene Richtung auch noch vorgeben, d. h. nach der Wahrscheinlichkeit dafür fragen, daß die n_k von den Werten (3, 3) um kleine Beträge abweichen, wobei die Summe dieser Abweichungen auf Null, die Summe der Projektionen auf den vorgegebenen Wert festgesetzt ist. Im Falle $z = 2$ war nämlich durch die Vorschreibung der Gesamtlänge die Gesamtheit der mikroskopischen Zustandsverteilungen auf einen einzigen Zustand beschränkt, so daß natürlich *keine* Schwankungen auftreten konnten. Hier hingegen ist dies — in genauer Analogie zur Gasstatistik, wo stets implizite $z \gg 1$ angenommen wird — nicht der Fall.

Die Berechnung der gesuchten Wahrscheinlichkeit bei vorgegebenem Werte der Projektion auf eine bestimmte Richtung aus (1, 3) mit Berücksichtigung der beiden Nebenbedingungen der Konstanz der Stabzahl [(2, 3)] und der vorgegebenen Projektion ist naturgemäß etwas umständlicher, als für $z = 2$, führt jedoch für den Fall: vorgegebene Projektion²³ $L_h \ll n \cdot l$ (maximale Länge im gestreckten Zustand) zu einem ebenso einfachen Resultat, nämlich:

²³ Der Index h bezeichnet die vorgegebene Richtung.

$$W_h^*(n, l; L_h) dL = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{3}{2\pi n}} e^{-\frac{3 L_h^2}{2 n l^2}} dL_h. \quad (4, 3)$$

Der Mittelwert von L_h verschwindet wiederum:

$$\overline{L_h} = \int_{-\infty}^{+\infty} L_h W_h^* dL_h = 0, \quad (5, 3)$$

während für den Mittelwert des Absolutbetrages von L_h ein endlicher Wert resultiert:

$$|\overline{L_h}| = 2 \int_0^{\infty} L_h W_h^* dL_h. \quad (5a, 3)$$

Für den Mittelwert von L_h^2 ergibt sich

$$\overline{L_h^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} L_h^2 W_h^* dL_h = \frac{1}{3} n l^2 \left[= \frac{1}{3} \overline{L^2}; \text{vgl. (14, 2)} \right]. \quad (6, 3)$$

Einführung von $\overline{L_h^2}$ in (4, 3) ermöglicht es, diese Formel genau auf die Gestalt (15, 2) — nur mit $\overline{L_h^2}$ anstatt $\overline{L^2}$ — zu bringen:

$$W_h^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{L_h^2}}} e^{-\frac{L_h^2}{2 \overline{L_h^2}}}. \quad (7, 3)$$

Hienach würde man (7, 3) direkt aus (11, 2) ableiten können, sofern nur der durch (6, 3) ausgedrückte Zusammenhang zwischen $\overline{L_h^2}$ und $\overline{L^2}$:

$$\overline{L_h^2} = \frac{1}{3} \overline{L^2} \quad (8, 3)$$

direkt hergeleitet werden könnte. Dies ist in der Tat möglich, und wir wollen diese Herleitung angeben, da ihre Verallgemeinerung uns ermöglichen wird, zu berücksichtigen, daß der Valenzwinkel bei den freien Drehungen fest bleibt, was wir bisher vernachlässigt hatten.

Zu diesem Zwecke führen wir neben der einen Richtung h noch zwei andere Richtungen k und l ein, die mit h zusammen ein rechtwinkliges Koordinatensystem bilden sollen. Der Anfangspunkt der Kette falle mit dem Koordinatenursprung zusammen. Der vom Endpunkt der Kette im Raume erreichte Abstand — bei zufälligen Winkeln zwischen den Stäben — sei gleich L . Seine Projektionen auf die eingeführten drei Richtungen bezeichnen wir bzw. mit L_h, L_k, L_l . Unter der Annahme, daß Betrag und Vorzeichen der Projektion auf eine Richtung (z. B. L_h) von denen der beiden anderen Richtungen (also L_k und L_l) völlig unabhängig ist, gilt:

$$\overline{L_h L_k} = \overline{L_k L_l} = \overline{L_l L_h} = 0, \quad (9, 3)$$

daher weiter:

$$\overline{L^2} = \overline{L_h^2} + \overline{L_k^2} + \overline{L_l^2} \quad (10, 3)$$

Wegen der Gleichberechtigung der drei Raumrichtungen h , k , l bestehen die Relationen:

$$\overline{L_h^2} = \overline{L_k^2} = \overline{L_l^2}, \quad (11, 3)$$

also gilt in der Tat: $\overline{L^2} = 3 \overline{L_h^2}$ oder

$$\overline{L_h^2} = \frac{1}{3} \overline{L^2}$$

im Einklang mit der Relation (8, 3), die auf diese Weise ohne vorherige Aufstellung von W_h^* hergeleitet werden konnte.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem in Wirklichkeit vorhandenen Fall eines festen Valenzwinkels und dem bisher behandelten Fall — alle Winkel zufällig — besteht darin, daß im ersteren Fall die Bewegungen der Stäbe nicht mehr voneinander unabhängig sind²⁴. Eine analoge Erscheinung tritt nun auch in der kinetischen Gastheorie auf, nämlich die Tendenz zur Beibehaltung (Persistenz) einer nach einem Zusammenstoß erlangten Geschwindigkeit oder in der BROWNSCHEN Bewegung zur Beibehaltung einer einmal eingeschlagenen Richtung zufolge der Trägheit. Der Fall der völlig unbehinderten freien Drehbarkeit kann nun, in Verallgemeinerung der soeben gebrachten Überlegung zur Herleitung von (8, 3), analog zum Vorgehen in der Gastheorie behandelt werden. Man gelangt — wir begnügen uns hier mit der Angabe des Resultates — formal zum selben Ausdrucke wie dort, nämlich²⁵:

$$\overline{L^2} = n l^2 \frac{1+k}{1-k}. \quad (12, 3)$$

wo k der sogenannte Korrelationskoeffizient ist und in unserem Falle einfach den Kosinus des Valenzwinkels α bedeutet²⁶:

$$k = \cos \alpha. \quad (12a, 3)$$

²⁴ Man bezeichnet dies in der Wahrscheinlichkeitsrechnung als statistische Korrektur.

²⁵ Ohne Hinweis auf das Persistenzproblem der kinetischen Gastheorie hatten C. T. ZAHN (Physikal. Ztschr. 33, 1932, 400) sowie H. EYRING (Physical Rev. 39, 1932, 746) für die Berechnung des Gesamtmomentes eines Moleküls aus den Einzelmomenten seiner frei drehbaren Substituenten Formeln angegeben, aus denen (für große n) (12, 3) mit (12a, 3) hervorgeht. Die Einzelmomente werden ja wie frei drehbare Vektoren addiert.

²⁶ (14, 3) geht aus (4, 3) einfach durch Ersetzung von l durch l_α gemäß (13, 3) hervor.

Wegen (8, 3) können wir (12, 3) mit (12a, 3) auch schreiben:

$$\overline{L_h^2} = \frac{1}{3} n l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} = \frac{1}{3} n l_\alpha^2. \quad (13, 3)$$

Man sieht, daß $l_{90^\circ} = l$ ist.

Einsetzung von (13, 3) in (7, 3) gibt schließlich als Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Projektion der Gesamtlänge eines Kettenmoleküls (mit den Parametern n , l und α) bei unbehinderter freier Drehbarkeit auf einer vorgegebenen Richtung zwischen L_h und $L_h + dL_h$ liegt²⁷:

$$W_h^* dL_h = \frac{1}{l_\alpha} \sqrt{\frac{3}{2\pi n}} e^{-\frac{3 L_h^2}{2 n l_\alpha^2}} dL_h. \quad (14, 3)$$

Für den Fall, daß keine unbehinderte freie Drehbarkeit besteht, kann keine allgemeine Aussage gemacht werden, da die statistische Korrelation dann eben vom Grad der Behinderung abhängen wird. Jedenfalls wird man aber das Kettenmolekül so in Teilsysteme zerlegen können, daß eine Persistenz nur innerhalb der einzelnen Teilsysteme bestehen wird, während diese Teilsysteme selber (für $L \ll nl$) untereinander unkorreliert sind und daher dem Fehlergesetz unterliegen. Hierin liegt die allgemeinere Bedeutung der Überlegungen des § 2 bzw. des (folgenden) § 4 begründet.

§ 4. Fortsetzung: W -Funktion für den im Raume erreichten Abstand.

Zum Abschluß unserer allgemeinen statistischen Betrachtungen fehlt uns nur noch die Ermittlung der Wahrscheinlichkeitsfunktion für den räumlichen Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt eines Kettenmoleküls.

Dieser Ausdruck ist leicht zu finden für den Fall, daß dieser Abstand r klein gegenüber der Maximallänge der Kette ist. Wir betrachten zunächst den Fall des „Irrfluges“. Wir führen ein rechtwinkliges Achsenkreuz (x , y , z) mit dem Anfangspunkt der Kette als Ursprung ein. Für den Fall: $r \ll nl$ darf angenommen werden, daß die Wahrscheinlichkeiten für die Projektionen des im Raume erreichten Abstandes auf die x -, y - und z -Achse, also für die einzelnen Koordinaten, voneinander *unabhängig*²⁷ sind. Ge-

²⁷ Diese Voraussetzung machte bekanntlich MAXWELL bezüglich der Geschwindigkeitskomponenten bei dem ersten Beweis seines Verteilungsgesetzes. Auch die W -Funktion in § 2 hätten wir in dieser Weise herleiten

maß dem Produkttheorem der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist dann die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Komponenten des Abstandes $r (= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2})$ bzw. zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ liegen:

$$\varphi(n, l; x, y, z) dx dy dz = \varphi(n, l; x^2 + y^2 + z^2) dx dy dz = \\ = \varphi(n, l; x) dx \cdot \varphi(n, l; y) dy \cdot \varphi(n, l; z) dz. \quad (1, 4)$$

Für die einzelnen $\varphi(n, l; x) dx$ usw. gelten nun Ausdrücke vom Typus (7, 3), also vom Typus des Fehlergesetzes, die aus (7, 3) hervorgehen, indem wir einfach L durch x , y bzw. z ersetzen:

$$\varphi(n, l; x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi x^2}} e^{-\frac{x^2}{2x^2}} dx \quad (2, 4)$$

usw. für $\varphi(n, l; y) dy$ und $\varphi(n, l; z) dz$. Hierbei gilt natürlich:

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2}. \quad (2a, 4)$$

Also haben wir nach (1, 4):

$$\varphi(n, l; x, y, z) dx dy dz = \sqrt{\frac{1}{(2\pi x^2)^3}} e^{-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2x^2}} dx dy dz. \quad (3, 4)$$

Um die gesuchte Wahrscheinlichkeit dafür zu finden, daß r zwischen r und $r + dr$ liegt, brauchen wir bloß in (3, 4) Polarkoordinaten einzuführen ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$; $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$, $z = r \cos \vartheta$, $dx dy dz = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$) und über die Polarwinkel zu integrieren. Es resultiert:

$$W(n, l; r) \cdot r^2 dr = \sqrt{\frac{2}{\pi (x^2)^3}} e^{-\frac{r^2}{2x^2}} \cdot r^2 dr. \quad (4, 4)$$

(4, 4) besitzt ein Maximum bei $r^2/2x^2 = 1$. Der wahrscheinlichste Abstand ist daher:

$$r_w = \sqrt{2} \sqrt{x^2}. \quad (5, 4)$$

Der Mittelwert von r ergibt sich zu:

$$\bar{r} = \int_0^\infty r W r^2 dr = \sqrt{2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{x^2}, \quad (6, 4)$$

können, wobei außer dem aus dieser Voraussetzung fließenden Produktansatz (1, 4) nur noch die auch in (1, 4) angedeutete, aus der notwendigen Drehungsinvarianz von φ folgende Kugelsymmetrie der φ -Funktion benutzt wird. Es muß jedoch betont werden, daß die Kugelsymmetrie von φ mit dem Produktansatz (1, 4), also mit der Unabhängigkeit der Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Komponenten, nur dann verträglich ist, wenn φ eben den Typus des Fehlergesetzes aufweist.

und der Mittelwert von r^2 :

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty r^2 W r^2 dr = 3 \overline{x^2}. \quad (7, 4)$$

(7, 4) erhellt auch schon aus (8, 3) bzw. (11, 3).

Führt man in (4, 4) für $\overline{x^2}$ den Wert aus (6, 3) ein, so erhalten wir explizite:

$$W(n, l; r) r^2 dr = \frac{3\sqrt{6}}{\sqrt{\pi} l^3 n^{3/2}} e^{-\frac{3r^2}{2nl^2}} \cdot r^2 dr. \quad (8, 4)$$

Wohlgemerkt bildet (8, 4) — ebenso wie (2, 4) — nur eine asymptotische Näherung ($r \ll nl$).

Entsprechend dem Zusammenhang zwischen (4, 3) und (14, 3) können wir auch hier von der W -Funktion (8, 4), die für beliebige Veränderlichkeit sämtlicher Winkel zwischen den Stäben („Irrflug“) hergeleitet wurde, übergehen zur W -Funktion für feste Valenzwinkel, indem wir gemäß (13, 3) bis (8, 4) l durch l_α ersetzen:

$$W(n, l, \alpha; r) r^2 dr = \frac{3\sqrt{6}}{\sqrt{\pi} l_\alpha^3 n^{3/2}} e^{-\frac{3r^2}{2nl_\alpha^2}} \cdot r^2 dr. \quad (9, 4)$$

In § 2 hatten wir für $\varphi(n, l; x)$ — dort mit $W^*(n, l; L)$ bzw. $W(n, l; L)$ bezeichnet — exakte Ausdrücke, nämlich die Formel (9, 2) bzw. (7, 2) aufgestellt, die für den ganzen Bereich von x ($0 \leq x \leq nl$) gültig waren. Für große n erhielten wir aus diesen Formeln durch Verwendung der STIRLINGSCHEN Formel in der Gestalt (10, 2), also durch Aufstellung einer asymptotischen Entwicklung für W in (9, 2), den Näherungsausdruck (11, 2) vom Typus des Fehlergesetzes. Weitertreibung der asymptotischen Entwicklung von W durch Verwendung der asymptotischen Reihe (19, 2) [anstatt Beschränkung auf den dominanten Term (10, 2)], die nach Potenzen von $1/n$ fortschreitet, ergab für W eine asymptotische Reihe, gleichfalls nach Potenzen von $1/n$, deren dominanter Term durch den Fehlergesetzausdruck (11, 2) dargestellt wird.

LORD RAYLEIGH²⁸ hatte nun für das Problem des „Irrfluges“, also für unser $W(n, l; r)$ in (8, 4), im Anschluß an eine entsprechende Behandlung des zweidimensionalen Problems der „Irrwanderung“ durch J. C. KLUYVER²⁹, gleichfalls einen exakten Ausdruck zu konstruieren vermocht. Derselbe lautet:

²⁸ LORD RAYLEIGH, Scientific Papers, Vol. VI, 601.

²⁹ Zitiert bei LORD RAYLEIGH, l. c.

$$W(n, l; r) r^2 dr = \frac{2r dr}{l^2 \pi} \int_0^n \left(\frac{\sin lu}{lu} \right)^n (lu) \sin(ru) d(lu). \quad (10, 4)$$

Entwickelt man nun $\left(\frac{\sin lu}{lu} \right)^n$ in eine Reihe³⁰, setzt diese in (10, 4) ein und integriert gliedweise, so kommt:

$$W(n, l; r) r^2 dr = \frac{3\sqrt{6} \cdot r^2 dr \cdot e^{-\frac{3r^2}{2nl^2}}}{\sqrt{\pi} l^3 n^{3/2}} \left[1 - \frac{3}{20n} \left(5 - \frac{10r^2}{nl^2} + \frac{3r^4}{n^2 l^4} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{40n^2} \left(\frac{29}{4} - \frac{69r^2}{nl^2} + \frac{981r^4}{10(nl^2)^2} - \frac{1341r^6}{35(nl^2)^3} + \frac{81r^8}{20(nl^2)^4} \right) + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right] \quad (11, 4)$$

gültig für $O(r/l) \lesssim \sqrt{n}$. Diese divergente, asymptotische, Entwicklung nach Potenzen von $1/n$ stellt das dreidimensionale Analogon von (20, 2) dar. Ihr dominanter Term ist identisch mit dem Ausdruck (8, 4). Bemerkt sei, daß sich (11, 4) nicht etwa — wie ihr dominanter Term gemäß (1, 4) bis (8, 4) — in das Produkt von drei eindimensionalen W -Funktionen von der Form (20, 2) zerlegen läßt. Denn die W -Funktionen (20, 2) und (11, 4) *weichen vom Fehlergesetz* ab, so daß die $\varphi(n, l; x)$, $\varphi(n, l; y)$, $\varphi(n, l; z)$ nicht mehr als voneinander *unabhängig* angesetzt werden dürfen, da dies der Kugelsymmetrie von (11, 4) widersprechen würde.

Aus demselben Grunde — Abweichung von (11, 4) vom Fehlergesetz — kann man natürlich auch *nicht* von (11, 4) zu dem äquivalenten Ausdruck für den Fall fester Valenzwinkel durch Ersetzung von l durch l_α gemäß (13, 3) übergehen. Dieser Vorgang war vielmehr gleichfalls nur bei Beschränkung auf den dominanten Term von (11, 4) legitim.

§ 5. Anwendungen, Größe und Gestalt von Kettenmolekülen.

Die nächstliegende Anwendung der Betrachtungen der §§ 2—4 betrifft die statistische Bestimmung der mittleren Größe und Gestalt von Kettenmolekülen mit freier Drehbarkeit. Die mittlere Längsdimension kann direkt durch \bar{r}^2 (7, 4) bzw. \bar{r} (6, 4) charakterisiert werden. Bezüglich der Querdimensionen kommt man mittels leichter Modifikation der Erörterungen der §§ 2—4 durch, die wir hier zunächst unterdrücken, da wir auf diesen ganzen Fragenkomplex speziell in Hinblick auf die Viskosität und Strömungsdoppelbrechung infolge länglicher suspendierter Teilchen

³⁰ Man entwickelt zweckmäßig zuerst $\log \left(\frac{\sin lu}{lu} \right)^n$ und antilogarithmiert sodann.

noch ausführlich zurückkommen werden. Hier nur einige kurze Angaben.

Bekanntlich vertritt H. STAUDINGER die Auffassung, daß die Kettenmoleküle von Hochpolymeren in Lösungen die gestreckte Form aufweisen (gestreckte „Fadenmoleküle“). Er basiert seine Auffassung auf eine modellmäßige Interpretation der von ihm aufgefundenen Regel, wonach die spezifische Viskosität dem Molekulargewicht proportional sei:

$$\eta_{sp} = K \cdot M.$$

Ohne hier auf diese modellmäßige Interpretation im einzelnen einzugehen, möchten wir betonen, daß STAUDINGERS Modellbetrachtungen mit der Hydrodynamik³¹ nicht ohne weiteres verträglich erscheinen. STAUDINGER und Mitarbeiter möchten zwar diesem Einwand durch die Bemerkung ausweichen, daß die Hydrodynamik auf *gestreckte* Fadenmoleküle, deren Längsausdehnung zwar groß, deren Querausdehnungen jedoch von derselben Größenordnung sind wie die Moleküle des Lösungsmittels, eben nicht anwendbar sei. Diese Bemerkung ist jedoch — auch wenn die Voraussetzung völlig gestreckter Fadenmoleküle richtig sein sollte — nicht stichhaltig, da für die Frage der Anwendbarkeit der Hydrodynamik eine (Vergleichs-) Kugel gleichen Volumens mit dem Fadenmolekül zu verwenden ist.

Der korrekte Vorgang ist unseres Erachtens folgender: Die Hydrodynamik liefert eine Beziehung zwischen η_{sp} und dem Achsenverhältnis des als starres Rotationsellipsoid idealisierten Teilchens. Bei Kettenmolekülen mit freier Drehbarkeit ist aber das Achsenverhältnis nur statistisch definierbar und sind somit hiefür die eingangs gemachten Bemerkungen zuständig — zumindest in erster Näherung, indem man nämlich von der Beeinflussung der statistischen Teilchengröße und Teilchengestalt durch die Flüssigkeitsströmung absieht. Daß das auf diese Weise erhältliche Knäuelvolumen temperaturunabhängig wird, haben wir schon in der Einleitung betont. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit von η_{sp} ist auf die in Wirklichkeit vorhandene Temperaturabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsfunktionen zurückzuführen, bzw. auf die Temperaturabhängigkeit des Einflusses des Lösungsmittels.

³¹ Vgl. E. GUTH und H. MARK, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.*, Bd. 12, 1933.

³² Wie an anderer Stelle gezeigt wird, gilt dies für eine beliebige (Couettesche, Poiseuillesche usw.) Strömung.

Für eukolloidale Kettenmoleküle mit BROWNSCHER Bewegung der Teilchenachsen gibt die Hydrodynamik³²: $\eta_{sp} \sim (\text{Länge})^2$; da nun bei gestreckten Molekülen die Länge $\sim M$ sein sollte, müßte nach STAUDINGERS Annahme eigentlich $\eta_{sp} \sim M^2$ gelten. Die Beziehung $\eta_{sp} \sim M$ spricht also nicht für die STAUDINGERSCHE Annahme des völlig gestreckten Fadenmoleküls.

§ 6. Zustands- (Dehnungs-) Gleichung von Kautschuk.

Ein (längliches) Stück Kautschuk besteht aus Kettenmolekülen mit („als ob“) freier Drehbarkeit, die — wie etwa ein löcheriges Netz — mehr oder minder untereinander zusammenhängen. Im Sinne der in der Einleitung formulierten innermolekularen Statistik sehen wir von diesen Verbindungen zunächst ab und betrachten ein einzelnes herausgegriffenes Kettenmolekül. Das thermische Verhalten dieses Moleküls ist bekannt, sobald wir seine Entropie S kennen, und diese wird wiederum mittels des BOLTZMANNSCHEN Prinzips

$$S = k \log W \quad (1, 6)$$

auf die BOLTZMANNSCHE Wahrscheinlichkeit zurückgeführt. Nun hatten wir in den §§ 2—4 für die Kettenmoleküle mit freier Drehbarkeit an Hand einer Lagenstatistik — anstatt Energiestatistik — W -Funktionen in BOLTZMANNSCHER Weise ermittelt. Diese W -Funktionen sind nun zwar — eine Folge der Lagenstatistik — temperaturunabhängig und auch die (innere) Energie geht in sie explizite³³ nicht ein. Wir können also nicht erwarten, daß das gesamte thermische Verhalten einer Kautschukette durch die genannten W -Funktionen schon gegeben ist, wohl aber möchten wir annehmen, daß dies der Fall ist für eine jener Eigenschaften der Kette, die wir als Folge der (angenommenen) freien Drehbarkeit interpretieren, nämlich ihre *Dehnbarkeit*.

Vergleicht man ein *langgestrecktes* System — in unserem Falle das Kettenmolekül — mit einem Gas, so tritt an die Stelle des beim Gas nach außen wirkenden Druckes p die in der Längsrichtung nach *innen* wirkende Spannung (Zug) ($-s$), und an die Stelle des Gasvolumens V die Länge des Systems L . Sämtliche thermodynamischen Relationen bleiben bestehen, wenn man nur an Stelle des Volumens V die Länge L , an Stelle des

³³ Implizite ist sie ja in W zum Teil insoferne enthalten, als ja die Kette zusammenhalten soll. [Strenge gilt ja nach (7, 2): $W(n, l; L) = 0$ für $L > nl$.]

Druckes p die Spannung ($-s$) setzt. Entsprechend: $dA = p dV$ ist somit die gegen die Spannung geleistete Arbeit:

$$dA = -s dL \quad (2, 6)$$

und entsprechend der die Zustandsgleichung des Gases bei bekannter Entropie liefernden Relation: $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$ [und $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$; E : innere Energie] ist die Zustandsgleichung der Kette bei bekannter Entropie gegeben durch (das Analogon der VAN DER WAALS^{SCHEN} Volumkorrektur wird hierbei zunächst vernachlässigt; vgl. Anm. 17 auf S. 102):

$$-\frac{s}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_E; \left[\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_L\right] \quad (3, 6)$$

oder, indem wir statt S mittels (1) W einführen³⁴:

$$-\frac{s}{T} = k \left(\frac{\partial \log W}{\partial L}\right)_E; \left[\frac{1}{T} = k \left(\frac{\partial \log W}{\partial E}\right)_L\right]. \quad (4, 6)$$

Analog kann man die Zustandsgleichung für ein Kautschukmembran bzw. für eine Kautschukkugel aufstellen. An die Stelle von s tritt eine Flächenspannung bzw. Druck, an die Stelle von L eine Fläche bzw. ein Volumen. Selbstverständlich sind dann entsprechende andere W -Funktionen aufzustellen³⁵.

Für W ist nun konsequenterweise W_h^* aus (14, 3), also die Wahrscheinlichkeit dafür einzusetzen, daß die Projektion der Gesamtlänge auf die vorgegebene Richtung h des makroskopischen Kautschukbandes, d. h. der Längs-(Zugs-)Richtung, einen vorgegebenen Wert hat. Wir erhalten:

$$s = kT \cdot \frac{3L}{nl^2} \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha}, \quad (5, 6)$$

also eine Art temperaturabhängiges HOOKE^{SCHES} Gesetz.

Da (14, 3) nur für $L \ll n \sin \frac{\alpha}{2}$ (völlig gestreckte Kette) legitim ist, gilt dasselbe auch für (5, 6). Nun haben wir aber für den

³⁴ Aus der zweiten Relation in (2, 6) würde wegen der (expliziten) Unabhängigkeit von W von E , die bei uns explizite gar nicht auftritt, folgen: $1/T = 0$, also $T = \infty$. Nun bemerkten wir ja in § 1, daß eine gleichförmige freie Drehung erst im Limes $T = \infty$ auftritt. Nichtsdestoweniger müssen wir schließen, daß unser W , wie zu erwarten war, nicht von dem gesamten thermischen Verhalten eines Kettenmoleküls Rechenschaft gibt. Man sieht dies auch daraus, daß ja $\frac{\partial W}{\partial T} = 0$ ist, so daß auch dasselbe von $\frac{C_v}{T} = \frac{\partial S}{\partial T} = k \frac{\partial \log W}{\partial T}$ gilt.

³⁵ Herrn Dozenten Dr. PH. GROSS sind wir für häufige Diskussionen über den Gegenstand zu bestem Danke verpflichtet.

eindimensionalen Fall und nur für diesen in § 2 beide Grenzfälle ($L \ll nl$; und $L \sim nl$) erfassen können. Wenn wir zu einem Bild über den Verlauf der Dehnungskurve bis zur Sättigung gelangen wollen, müssen wir also auf diesen Fall zurückgreifen. Für $L \ll nl$ folgt aus (11, 2):

$$s = kT \frac{L}{nl^2}. \quad (6, 6)$$

Für größere L können wir die genauere Formel (20, 2) verwenden. Wir erhalten zunächst durch Logarithmieren:

$$\log W = \text{const} - \frac{x^2}{2n} \log \left[1 - \frac{1}{4n}(\dots) + \frac{1}{32n^2}(\dots) + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right].$$

Entwicklung des Logarithmus $\left[\log(1 + \varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^3}{3} - \dots \right]$

gibt bei Beschränkung auf Terme von der Größenordnung $1/n^2$:

$$\begin{aligned} \log W &= \text{const} - \frac{x^2}{2n} \left[-\frac{1}{4n}(\dots) + \frac{1}{32n^2}(\dots) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4n}(\dots) \right)^2 + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right] = \\ &= \text{const} - \frac{x^2}{2n} \left[-\frac{1}{4n} \left(1 - \frac{2x^2}{n} + \frac{x^4}{3n^2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{32n^2} \left(-\frac{32x^2}{3n} + \frac{8x^4}{n^2} - \frac{16x^6}{15n^3} \right) + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right], \end{aligned}$$

und hieraus folgt mittels $\frac{\partial}{\partial L} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial L} = \frac{1}{l} \frac{\partial}{\partial x}$ und bei Ersetzung von x durch L/l :

$$\begin{aligned} s &= kT \cdot \frac{L}{nl^2} \left[-\frac{1}{4n} \left(1 - \frac{4L^2}{nl^2} + \frac{L^4}{(nl^2)^2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{32n^2} \left(-\frac{64x^2}{3nl^2} + \frac{24x^4}{(nl^2)^2} - \frac{64x^6}{15(nl^2)^3} + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right) \right]. \quad (6a, 6) \end{aligned}$$

Für $L \cong nl$ schließlich können wir (18, 2) bzw. (18a, 2) benutzen. Die dort benutzte Reihe für $\log \Gamma \left[\frac{1}{2}(n-x) + 1 \right]$ gibt, abgeleitet, die Reihe:

$$\frac{d}{dz} \log \Gamma(z) = \Psi(z) = -C + \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{k+1} - \frac{1}{k+z} \right); \text{ speziell } \Psi(1) = -C. \quad (7, 6)$$

Mit dieser Bezeichnung erhalten wir³⁶:

$$s = kT \cdot \frac{1}{2l} \left\{ \log \frac{1}{2} \left(n + \frac{L}{l} \right) - \frac{1}{n + L/l} - \Psi \left[\frac{1}{2} \left(n - \frac{L}{l} \right) + 1 \right] \right\}. \quad (6b, 6)$$

Speziell für die völlig gestreckte Kette liefert (6b, 6) mit (7, 6):

$$s = kT \frac{1}{2l} \left\{ \log n - \frac{1}{2n} - \Psi(1) \right\} = kT \frac{1}{2l} \left\{ \log n - \frac{1}{2n} + C \right\}. \quad (6b', 6)$$

³⁶ Zur Ableitung von (6b, 6) wurde für $\Gamma(n_1 + 1)$ die STIRLINGSCHE Formel in der Gestalt (10, 2) verwendet, während in (6a, 6) sowohl für $\Gamma(n_1 + 1)$ als auch für $\Gamma(n_2 + 1)$ Formel (19, 2) verwendet wurde.

Durch die Gleichungen (6, 6) bis (6b', 6) ist die Dehnungskurve in ihrem ganzen Verlauf (von 0 bis $n l$) festgelegt.

Die *direkte* Proportionalität der Spannung mit der Temperatur, die von K. H. MEYER experimentell nachgewiesen wurde, ist eine Folge der T -Unabhängigkeit von W bzw. der Entropie S und gibt qualitativen Einklang mit dem Experiment:

- a) Wird ein Kautschukband gedehnt, so erwärmt es sich.
- b) Je höher die Temperatur des Bandes ist, desto stärkeren Widerstand setzt es einer Dehnung entgegen.
- c) Ein gestrecktes Band beharrt bei genügender Abkühlung in diesem Zustand.

Bei diesem Vergleich mit der Erfahrung wird in Hinblick auf den Bau des Kautschuks — *starre*³⁶ Verbindung der Ketten untereinander — angenommen, daß die makroskopische Spannung σ mit der Spannung s der Einzelkette in der Beziehung steht:

$$\sigma = K \cdot N \cdot s, \quad (7, b)$$

wo N die Zahl der Ketten in dem betrachteten Kautschukstück und K einen Zahlenfaktor bedeutet, der quasi ein Maß der Starrheit der Bindung der Ketten untereinander darstellt.

Abweichungen von der durch die obigen Zustandsgleichungen geforderten Linearität in T können entweder durch Unstarrheit der Bindung der Ketten untereinander bzw. durch eine schon in der Einzelkette statthabende Behinderung der freien Drehbarkeit gedeutet werden.

Eine geeignete „halbstarre“ Bindung der Ketten untereinander dürfte jedenfalls erst die spezifischen Verhältnisse beim Kautschuk (Polyvinylalkohol, Dupren usw.) ermöglichen. Die Tatsache, daß andere, gleichfalls aus Ketten aufgebaute Substanzen, wie Zellulose usw., keine „Kautschukeffekte“ zeigen, dürfte dahin zurückzuführen sein, daß entweder schon bei den einzelnen Kettenmolekülen (der Zellulose z. B.) keine freie Drehbarkeit vorhanden ist oder daß die geeignete „halbstarre“ Bindung der Ketten untereinander bei diesen Substanzen fehlt. Natürlich werden diese beiden Vernichter des „Kautschukeffekts“ beide zugleich vorhanden sein.

³⁷ Nicht so starr, daß die freie Drehbarkeit behindert würde, aber auch nicht so unstarr, daß K in (7, b) T - und L -abhängig wird.

§ 7. Elektrisches Moment von Zwitterionen.

Wir betrachten ein längeres Molekül, das an den Enden je eine Ladung (verschiedenen Vorzeichens) trägt und dessen einzelne Glieder gegen ihre Nachbarglieder um die Valenzrichtung frei drehbar sind. Vernachlässigen wir die in Wirklichkeit vermutlich nie zu vernachlässigende COULOMBSche Anziehung der endständigen Ladungen, so würden diese sich so verhalten, als ob sie bindfadenweich miteinander verbunden wären. Der Abstand der Ladungen voneinander wäre dann gemäß unseren Erörterungen in § 2 statistisch definiert und damit auch das permanente, aber eben unstarre Dipolmoment des Zwitterions.

Bringt man nun ein Zwitterion in ein elektrisches Feld, so tritt zu dem permanenten Moment, weil es unstarr ist, noch ein induziertes Zusatzmoment hinzu und überdies wird das Ion gerichtet. Betrachten wir nun einfachheitshalber ein Gas von derartigen Zwitterionen in einem elektrischen Feld. Es tritt dann auch noch eine Orientierungspolarisation auf und, um diese zu erfassen, muß über die Statistik eines einzelnen Zwitterions noch eine Statistik der Gesamtheit der Zwitterionen gelagert werden.

Leider wurden Zwitterionen bisher bloß in polaren Lösungsmitteln (Wasser) untersucht³⁸, wo sehr komplizierte Verhältnisse statthaben. Wir kommen hierauf in der nächsten Mitteilung noch zurück.

³⁸ G. DEVOTO, Gazz. chim. Ital. 60, 1930, 530; 61, 1931, 897; 63, 1933, 247; Z. physiol. Chem. 222, 1933, 227; Z. Elektrochem. 40, 1934, 490; J. WYMAN und T. L. Mc MEEKIN, Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1933, 908; R. KUHN und F. GIRAL, B. 67, 1934, 1130.

Untersuchungen über die Vorgänge beim Verzinken von Eisen

(III. Mitteilung)

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Nickelstählen, Chromstählen und Manganstählen in geschmolzenem Zink

Von

HERIBERT GRUBITSCH

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie der Technischen
Hochschule in Graz, Vorstand Prof. Dr. G. JANTSCH

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1934)

Nachdem in früheren Arbeiten des Verfassers die Löslichkeit von *Armco*-Eisen¹ sowie von unlegierten Kohlenstoffstählen² in geschmolzenem Zink bei verschiedenen Temperaturen untersucht wurde, war es von besonderem Interesse, das diesbezügliche Verhalten legierter Stähle zu studieren. In der mir zugänglichen Literatur finden sich bei A. SANG³ einzelne allgemeine Angaben über die Löslichkeit von Chrom- bzw. Nickelstählen in geschmolzenem Zink. Nach dem genannten Autor ist die Löslichkeit von nickel- oder chromlegiertem Eisen in geschmolzenem Zink gegenüber derjenigen unlegierten Eisens bedeutend herabgesetzt. Ein 6%iger Nickelstahl soll in geschmolzenem Zink vollkommen resistent sein⁴.

Um diese Angaben zu überprüfen, wurden Löslichkeitsversuche mit verschieden legierten Stählen nach der bereits von mir beschriebenen Methode durchgeführt^{1, 2}. Die Analysen der zur Untersuchung verwendeten Stahlsorten sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

¹ H. GRUBITSCH, Stahl und Eisen 51, 1931, S. 1113.

² H. GRUBITSCH, Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 165, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 165.

³ A. SANG, Elektroch. Metall Ind. 6, 1908, S. 484; Rév. Métall 9, 1912, S. 21.

⁴ Siehe auch H. BABLIK, „Die Grundlagen des Verzinkens“, Berlin, Jul. Springer, 1930, S. 125.

	Nr.	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Cu
Nickelstähle . .	9	0·10	0·20	0·38	0	3·62	0·03	0·04	0·04
	10	0·07	0·29	0·48	0	5·03	—	—	—
	12	0·45	0·49	0·94	0	25·38	—	—	—
Chromstähle . .	5	0·03	0·06	0·51	4·09	0	0·04	0·04	—
	6	0·06	0·09	0·48	9·87	0	—	—	—
Manganstähle . .	1	0·05	0·055	2·65	0	0	0·02	0·03	0·045
	2	0·60	0·18	1·67	0	0	—	—	—
	3	0·15	0·35	11·65	0	0	—	—	—

Aus diesen Stahlsorten wurden Plättchen hergestellt, die bei einem Durchmesser von 8 mm eine Oberfläche von $170 \pm 10 \text{ mm}^2$ besaßen. Diese feinst geschliffenen und vorverzinkten Plättchen wurden bei der jeweiligen Versuchstemperatur mit dem Zink zusammengebracht, nach Beendigung des Versuches das Zink von dem Plättchen abgegossen und einerseits der Gewichtsverlust des Plättchens, anderseits der Eisengehalt des Zinkes bestimmt.

Die Untersuchung der eingangs erwähnten Nickelstähle bezüglich ihrer Löslichkeit in geschmolzenem Zink ergab folgende Resultate: Im Diagramm Fig. 1 sind die Eisengehalte des Zinkes nach einer Versuchsdauer von 1 Stunde in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Bei den Versuchen gelangte eine Zinkmenge von je 10 g pro Versuch zur Anwendung.

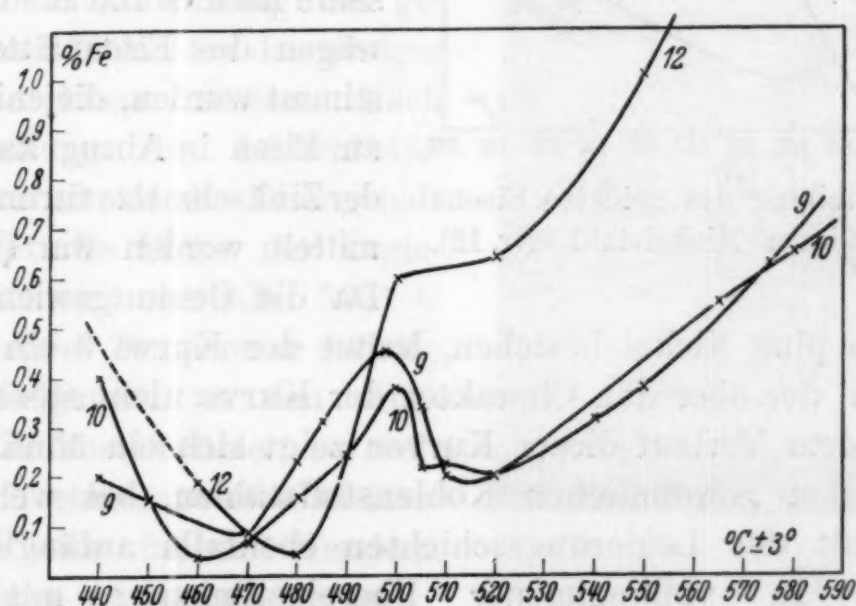


Fig. 1. Löslichkeit einiger Nickelstähle in geschmolzenem Zink bei 60 Minuten Einwirkungsdauer.

Wie aus den Diagrammen hervorgeht, sinkt anfänglich die Löslichkeit bei den drei untersuchten Nickelstählen, geht bei zirka 460—480° C (je nach der Zusammensetzung des Stahles) durch ein Minimum, um bei höheren Temperaturen eine bedeutende

Löslichkeitssteigerung aufzuweisen, die in zwei Fällen zur Ausbildung ausgeprägter Löslichkeitsmaxima bei zirka 500° C führt.

Das erste Löslichkeitsminimum im Temperaturgebiete von 460—480° C erreicht bei den von mir untersuchten Stählen bestenfalls Werte, die bei diesen Temperaturen bei unlegierten Kohlenstoffstählen mit niederem Kohlenstoffgehalt normal sind. Eine besonders herabgesetzte Löslichkeit, wie sie A. SANG angibt, konnte unter den von mir angewandten Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Angaben von A. SANG steigt vielmehr die Löslichkeit, insbesondere bei dem Stahl 12 mit 25% Nickel, stark an:

Im Diagramm Fig. 2 zeigt Kurve 1 die Gesamtmenge des gelösten Eisens, Kurve 2 die Eisenmenge im Zinkbade und Kurve 3

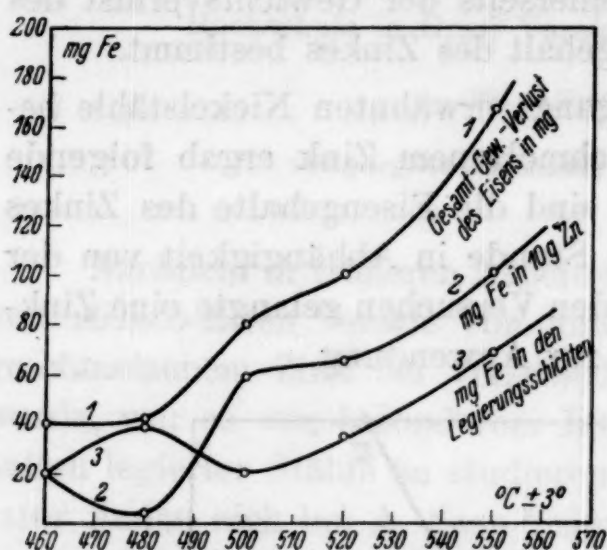


Fig. 2. Verteilung des gelösten Eisens bei 25,38% igem Nickelstahl (Nr. 12).

die Menge des Eisens in den Legierungsschichten. Die letzteren Werte wurden rechnerisch ermittelt, indem von den Gesamtgewichtsverlusten (Kurve 1), welche durch Ablösen der Verzinkungsschichten von den Eisenplättchen mit Arsen-Schwefelsäure nach O. BAUER⁵ und Rückwägen des Eisenplättchens bestimmt wurden, diejenige Menge an Eisen in Abzug kam, die in der Zinkschmelze titrimetrisch ermittelt worden war (Kurve 2).

Da die Gesamtgewichtsverluste aus Eisen plus Nickel bestehen, haftet der Kurve 3 ein gewisser Fehler an, der aber den Charakter der Kurve nicht stören dürfte.

In dem Verlauf dieser Kurven zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den gewöhnlichen Kohlenstoffstählen, bei welchen der Eisengehalt der Legierungsschichten ebenfalls anfänglich stark ansteigt. In vollkommener Übereinstimmung mit obigem Diagramm steht auch die Dickenzunahme der Legierungsschichten, die entsprechend dem Kurvenverlauf von Kurve 3 von der Verzinkungstemperatur abhängig ist. Im Temperaturgebiete erhöhter Löslichkeit (480—500° C) sinkt der Eisengehalt der Legierungsschichten, bzw. die Dicke derselben nimmt stark ab, wodurch wieder

⁵ O. BAUER, Mitt. Materialprüf. Amt 32, 1914, S. 456.



Fig. 3. Stahl 9 mit 3.62 % Ni, 60 Minuten bei 470° verzinkt.

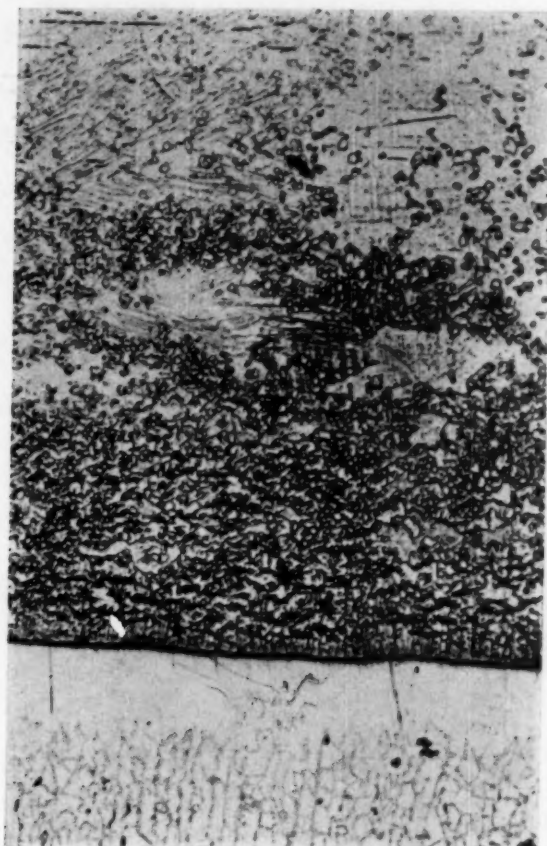


Fig. 4. Stahl 9 mit 3.62 % Ni, 60 Minuten bei 498° verzinkt.

eine erhöhte Einwirkung des geschmolzenen Zinkes auf das weniger geschützte Eisen einsetzt. Nach Überschreitung des Löslichkeitsmaximums nimmt der Eisengehalt und damit die Dicke der Legierungsschichten oberhalb 500° C mit steigender Temperatur ständig zu, im Gegensatz zu den unlegierten Kohlenstoffstählen, bei welchen nach einem zweiten kleinen Maximum eine fallende Tendenz dieser Kurve zu beobachten ist.

Zur Erhärtung dieser Ergebnisse dienen die Schliffbilder, Fig. 3, 4 und 5. Die Schliffe wurden in einer Lösung von 1%iger Salpetersäure in Amylalkohol geätzt. Das Löslichkeitsmaximum

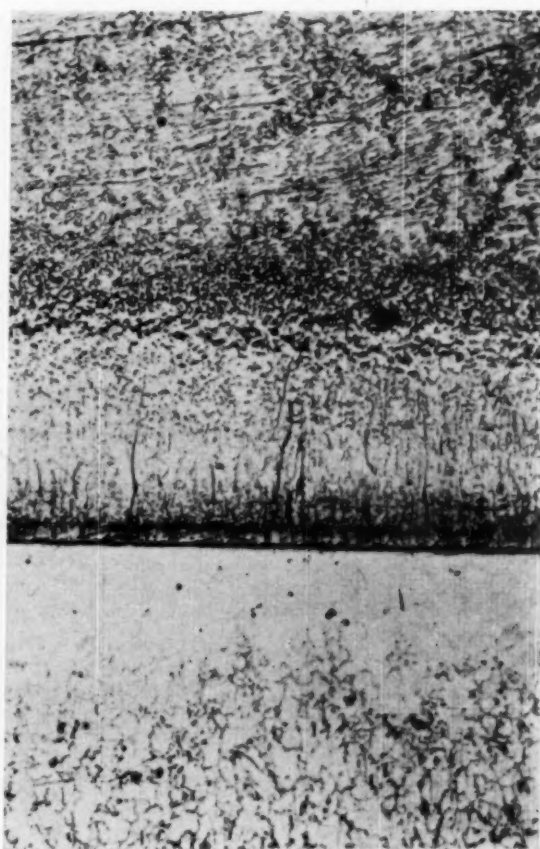
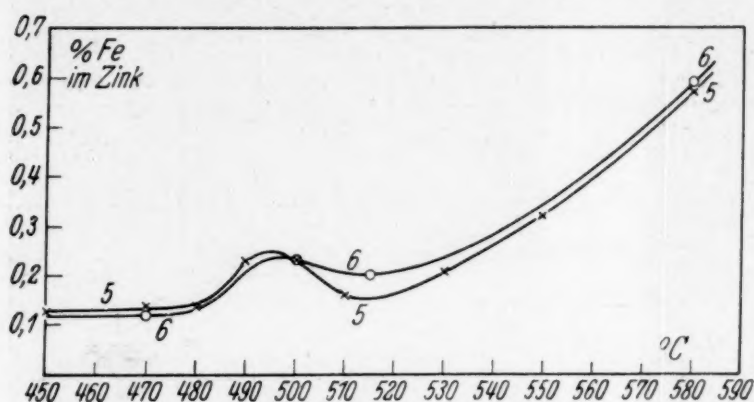


Fig. 5. Stahl 9 mit 3.62 % Ni, 60 Minuten bei 510° verzinkt.

bei 500° C prägt sich in Fig. 4 deutlich in der Auflockerung der Legierungsschichte aus, während bei 470° C (Fig. 3) und 510° C (Fig. 5) eine einheitliche Legierungsschichte vorhanden ist, die das Eisen vor der Einwirkung des geschmolzenen Zinkes schützt.

Bei den beiden untersuchten Chromstählen treten ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie bei den unlegierten Kohlenstoffstählen auf, wie Diagramm Fig. 6 zeigt. Das Löslichkeitsmaximum im



Temperaturgebiete von 490—510° C ist allerdings weniger ausgeprägt als bei den Nickelstählen.

Wesentlich neue Ergebnisse brachten die Untersuchungen an Manganstählen. Die Resultate sind in den Diagrammen Fig. 7 zu-

sammengestellt. Aus denselben ist zu ersehen, daß das Löslichkeitsmaximum bei den Stählen 2 und 3 sehr flach ist und bei Stahl 1 vollkommen fehlt⁶. Die Allgemeinlöslichkeit ist bei dem Stahle 3 eine anfänglich sehr große, erreicht aber bei einer Temperatur von 570° C wieder normale Werte.

Bei Stahl 1 (2.65% Mn) konnte keine wesentliche Beeinflussung der erhaltenen Löslichkeitswerte (maximale Abweichungen unter 10%) durch verschiedene vorhergegangene Wärmebehandlung des Stahles beobachtet werden.

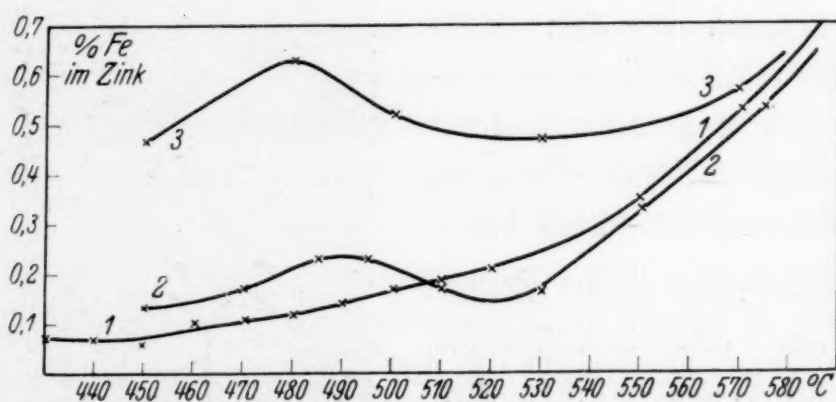


Fig. 7. Löslichkeit von Manganstählen in geschmolzenem Zink bei 60 Minuten Einwirkungsdauer.

⁶ Patent angemeldet.



Fig. 8. Stahl 1 mit 2.61 % Mn, 60 Minuten bei 450° verzinkt.

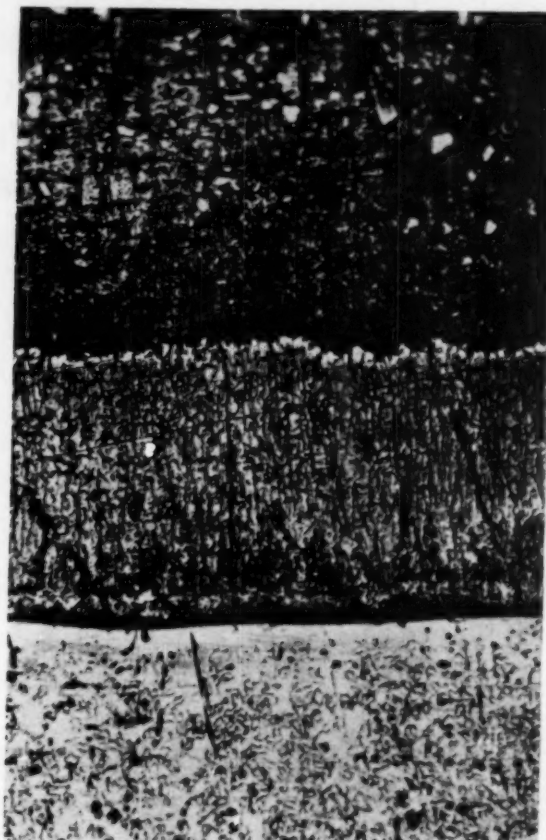


Fig. 9. Stahl 1 mit 2.61 % Mn, 60 Minuten bei 490° verzinkt.

Der gleichförmige Verlauf der Löslichkeitskurve des Stahles 1 ändert sich auch nicht bei Änderung der Versuchsdauer: In keinem Falle konnte die Ausbildung eines Löslichkeitsmaximums beobachtet werden. Die vollkommen gleichmäßig mit der Temperatur ansteigende Löslichkeit des Stahles 1 ist auch aus der gleichartigen Beschaffenheit der Verzinkungsstrukturen Fig. 8, 9 und 10 ersichtlich.

Bei jeder Temperatur besteht eine vollkommen kompakte Legierungsschichte, die den lösenden Angriff des geschmolzenen Zinkes auf das Eisen hemmt.



Fig. 10. Stahl 1 mit 2.61 % Mn, 60 Minuten bei 520° verzinkt

Bezüglich der Verzinkbarkeit der untersuchten Stähle ist zu bemerken, daß die hochprozentigen Legierungen Nr. 3 (11.65% Mn), Nr. 6 (9.87% Cr) und Nr. 12 (25.38% Ni) sich nur außerordentlich schwer verzinken lassen. Besondere Schwierigkeiten bereitete das Verzinken des Chromstahles Nr. 6, da sich dieser schon beim Trocknen des Flußmittels bei 300° C mit einer blauen Oxydhaut überzog.

Über die praktischen Folgerungen dieser Untersuchungen soll an anderer Stelle berichtet werden. Der Firma Gebrüder Böhler & Co. A. G., Gußstahlfabrik, Kapfenberg, möchte ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung des Probenmaterials meinen besten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Die Löslichkeit von Nickel-, Chrom- und Manganstählen in geschmolzenem Zink wurde untersucht, und die Löslichkeits-Temperaturkurven wurden aufgenommen. Es wurde eine Eisen-Mangan-Legierung (Nr. 1) gefunden, bei der die Löslichkeitskurve ohne Maxima oder Minima verläuft. Die metallographische Untersuchung des Verzinkungsbelages erhärtet die aus den Lösungskurven gefolgerten Annahmen. Neue Strukturelemente konnten auch in den Verzinkungsbelägen der hochprozentigen Legierungen nicht beobachtet werden.

W
st
Ze
m

Da
ko
Ri
ein
mi
lie
Fo

Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

VIII. Die Reduktionsprodukte des Trimethylen-triphenylmethantriketons

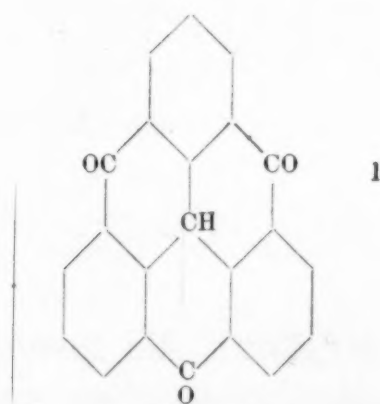
Von

RICHARD WEISS und FRITZ MÜLLER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

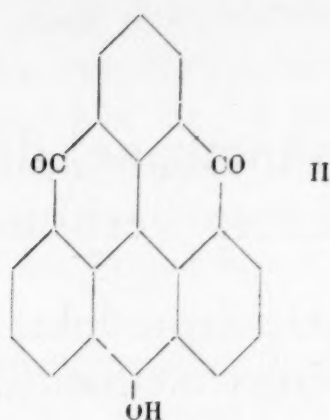
(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1934)

Für die aus Triphenylmethan-2-2'-2''-trikarbonsäure durch Wasserabspaltung entstehende Verbindung $C_{22}H_{10}O_3$, deren Darstellung R. WEISS und J. KORCZYN¹ vor mehreren Jahren in dieser Zeitschrift mitteilten, wurde damals die Struktur eines Trimethylen-triphenylmethantriketons (I) angenommen.

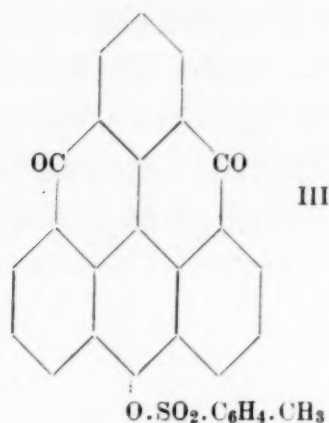


Da jedoch das zentrale Methankohlenstoffatom eines derartig konstituierten Körpers in gleicher Weise drei sechsgliedrigen Ringen angehört, müßten die Valenzen dieses Kohlenstoffatoms eine erhebliche Ablenkung aus ihrer normalen Lage erfahren. Somit stellt die Triketonform kein spannungsfreies Gebilde dar. Dies ließ nun vermuten, daß für die Verbindung $C_{22}H_{10}O_3$ eher die Formel des Anthranolderivates (II) anzunehmen sei, da nach

¹ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 207—214, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 207—214.

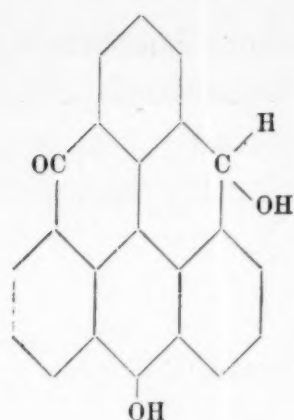


dieser das zentrale Kohlenstoffatom einem Anthrazenring angehört und daher seine Valenzrichtungen bloß die dem Anthrazen eigenen Spannungen aufweisen werden. Es gelang auch leicht, die Hydroxylgruppe nachzuweisen. Durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfochlorid entstand aus dem tiefblauen Ausgangskörper die Verbindung $C_{29}H_{16}O_5S$ (III) in Form roter Kristalle.

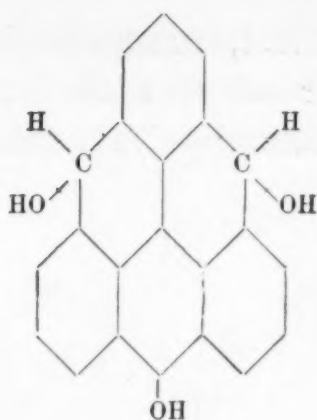


Die Verseifung dieses Produktes ergab wieder das blaue Anthranolderivat II.

Hierauf gingen wir daran, die Reduktion des letzteren mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu untersuchen. Hierbei erhielten wir neben einem Kohlenwasserstoff einen dunkelbraune Kristalle bildenden Körper, der sich mit tiefblauer Farbe in wässrigen Alkalien löst. Beim Umkristallisieren aus Methylalkohol oder Eisessig schieden sich Produkte ab, deren Analysen Werte ergaben, die mit den für die Formeln $C_{22}H_{12}O_3 \cdot CH_3OH$ bzw. $C_{22}H_{12}O_3 \cdot CH_3COOH$ und $C_{22}H_{14}O_3 \cdot CH_3OH$ bzw. $C_{22}H_{14}O_3 \cdot CH_3COOH$ berechneten innerhalb der üblichen Fehlergrenzen übereinstimmen. Diese beiden Reduktionsstufen wären durch das Dimethylenphenylanthranolketonol (IV) und Dimethylenphenylanthranoldiol (V) gegeben.

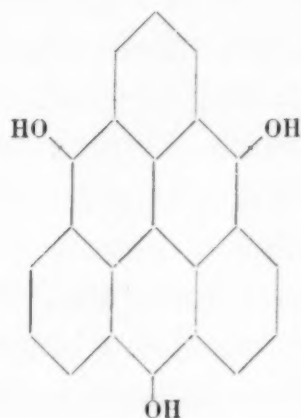


IV



V

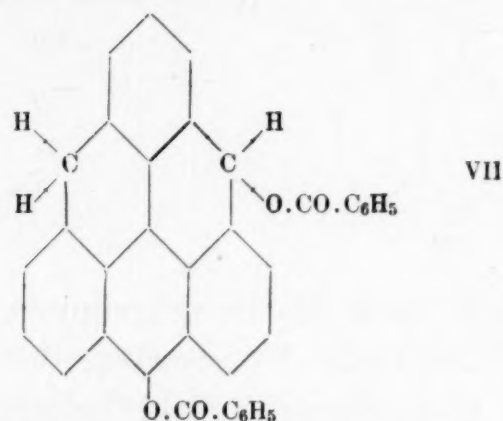
Die bloß zwei Hydroxylgruppen enthaltende Formel IV konnte bald ausgeschieden werden, denn das Reduktionsprodukt lieferte, mit Essigsäureanhydrid behandelt, ein Triazetylderivat, für welches wieder auf Grund der Analyse die Atomverhältnisse $C_{28}H_{18}O_6$ und $C_{28}H_{20}O_6$ in Betracht kamen. Ein Körper der Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_6$ könnte bloß durch Enolisierung des Ketonols IV und darauffolgende Azetylierung entstanden sein, wobei in der ihm zugrunde liegenden Trihydroxylverbindung (VI)



VI

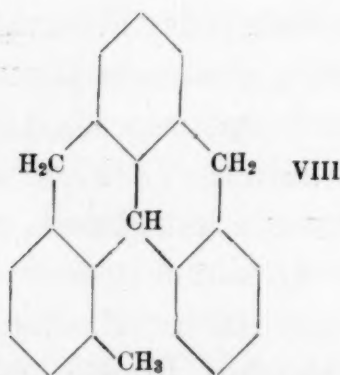
sämtlichen Ringen benzolischer Charakter zugeschrieben werden müßte. Ein derartiges Gebilde könnte jedoch bloß unter Verzicht auf die normale Verteilung der Wertigkeiten der in ihm enthaltenen Kohlenstoffatome zustande kommen. Hingegen erscheint ein Körper der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_6$ als das normale Triazetylderivat der Verbindung V. Man würde also ohne weiteres die höhere Reduktionsstufe annehmen, wenn nicht eine andere Tatsache gegen diese Annahme sprechen würde. Das mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltene Reduktionsprodukt erleidet in wässrig-alkalischer Lösung mit Zinkstaub unter Luftausschluß eine weitere Reduktion zu einem gelben Körper, dessen phenolischer Charakter sich durch seine Löslichkeit in wässrigen Alkalien zeigt. Da er gegen Sauerstoff äußerst empfindlich ist, konnte nur sein Dibenzoylderivat isoliert werden. Es bildet, aus

Toluol umgelöst, orangefarbige Kristalle der Zusammensetzung $C_{36}H_{22}O_4$, der offenbar die Struktur eines Dibenzoyl-[dimethylenphenylanthranolols] (VII) zukommt.



Diese Reduktionsstufe weist die gleiche Anzahl von Ringen aromatischer Natur auf wie das Diol V; sie unterscheidet sich bloß durch den Mindergehalt einer alkoholischen Hydroxylgruppe. Dieser Unterschied scheint uns jedoch ein zu geringer zu sein, um die weitgehende Differenz des chemischen Charakters zu begründen, die zwischen den beiden Produkten besteht. Da die Konstitution des in der Küpe erhaltenen Körpers festgelegt ist, kann nur noch über den Reduktionsgrad seiner Vorstufe Zweifel herrschen. Aus diesem Grunde können wir bei dem jetzt vorhandenen Tatsachenmaterial keiner der beiden Formeln (V oder VI) den Vorzug geben.

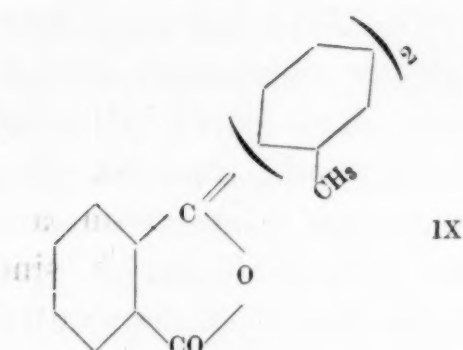
Der vorerwähnte Kohlenwasserstoff ließ sich aus den Rückständen der Mutterlaugen des braunen Trioxyproduktes (V oder VI) durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge abtrennen. Die hellgelbe Verbindung schmilzt bei 182° und besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{18}$ eines 2-Methyldimethylentriphenylmethans (VIII).



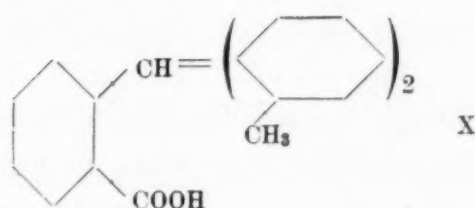
Das zu unseren Versuchen notwendige Ausgangsmaterial stellten wir nach den Angaben von R. WEISS und J. KORCZYN²

² Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 207—214, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 133, 1924, S. 207—214.

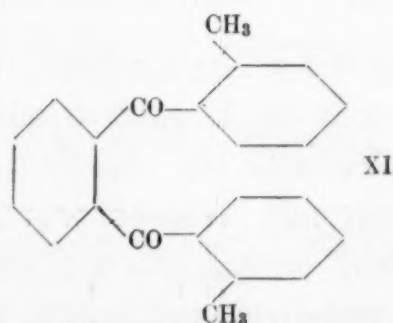
durch Einwirkung von *o*-Tolylmagnesiumbromid auf Phthalsäureanhydrid dar. Die vorgenannten Autoren erhielten bei dieser Reaktion als Hauptprodukt das Di-*o*-tolylphthalid (IX) vom Schmelzpunkt 128°,



das sie dann durch Reduktion mit Natriumamalgam in das *o*-Toluolphthalin (X) umwandelten.



Aus den bei der Reinigung der letzteren Verbindung abfallenden Mutterlaugen isolierten sie eine kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 176°; sie konnten auch zeigen, daß dem Körper die Bruttoformel $C_{22}H_{18}O_2$ zukommt. Für eine weitere Charakterisierung reichte die Substanzmenge, die sie zur Verfügung hatten, nicht aus. Bei Wiederholung der Versuche³ bildete sich zuweilen jene Verbindung vom Schmelzpunkt 176° als Hauptprodukt und das Di-*o*-tolylphthalid vom Schmelzpunkt 128° nur in untergeordneter Menge, obwohl stets die gleichen Reaktionsbedingungen eingehalten wurden. Für einen Körper der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_2$ kann bei der gegebenen Darstellung nur die Formel eines Di-*o*-toluylbenzols (XI)



³ Diese Versuche wurden von Herrn H. STERN ausgeführt.

oder die eines Di-*o*-tolylphthalids (IX) in Betracht kommen. Eine Reduktion dieser Verbindung hätte also im ersten Falle ein in Lauge unlösliches Diol, im zweiten das alkalilösliche *o*-Toluolphthalin (X) ergeben müssen. Die Behandlung des Körpers mit Natriumamalgam führte zu einem Produkt, dessen Säurenatur durch seine Löslichkeit in Alkali bewiesen wurde. Da diese Verbindung auch den gleichen Schmelzpunkt zeigte wie das von WEISS und KORCZYN aus dem Di-*o*-tolylphthalid vom Schmelzpunkt 128° dargestellte Phthalin und ein Gemenge beider Verbindungen keine Schmelzpunktsdepression aufwies, war es erwiesen, daß die beiden Körper identisch sind und daher das Di-*o*-tolylphthalid in zwei Modifikationen auftritt.

Versuchsteil.

Dimethylenphenyl- [*p*-toluolsulfonanthranol] -dion (III).

0.8 g Anthranol (II), in 150 cm³ Pyridin zum Sieden erhitzt, schieden nach dem Abfiltrieren vom Ungelösten beim Erkalten wieder einen Teil des gelösten Produktes ab. Beim Hinzufügen einer Lösung von 1 g *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin färbte sich die anfänglich blaue Lösung allmählich rot, und nach einiger Zeit fielen beim Anreiben rotbraune Kristalle aus; da sich das Lösungsmittel bei längerem Stehen wieder blau zu färben begann, wurde nach zwei Stunden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und die nun hellroten Kristalle aus Anisol umgelöst. Nach mehrmaligem Umkristallisieren, Nachwaschen mit Äther und Trocknen im Vakuum bei 100° war die Verbindung analysenrein. Bei 220° zerfällt sie sich unter Blaufärbung.

0.1339 g Substanz gaben 0.3581 g CO₂ und 0.0435 g H₂O

0.1291 g " " 0.0624 g BaSO₄.

Ber. für C₂₉H₁₆O₅S: C 73.08, H 3.39, S 6.74%.

Gef.: C 72.94, H 3.64, S 6.64%.

Beim Kochen von 0.3 g Azyloxyprodukt mit alkoholischem Kali unter Rückfluß färbte sich die Lösung wieder blau und allmählich schieden sich blaue Kristalle ab. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Versetzen mit Wasser wurde der Rückstand mit heißem Wasser wiederholt gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Er erwies sich als schwefelfrei und zeigte alle Eigenschaften des Triketons.

Reduktion des Dimethylenphenylanthranoldions mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (V oder VI).

1.3 g Anthranol (II) wurden mit 0.5 g rotem Phosphor und 5 cm³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen, abgesaugt und mit schwefliger Säure über Nacht stehen gelassen. Die aus dem Rückstand mit 150 cm³ heißem Eisessig herausgelöste organische Verbindung schied sich beim Erkalten der Lösung in tiefbraunen Nadeln ab. Fünffmal aus Eisessig umkristallisiert, wurde sie der Analyse unterworfen.

0.1284 g Substanz gaben 0.3523 g CO₂ und 0.0524 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₂O₃.CH₃COOH = C₂₄H₁₆O₅: C 74.97, H 4.20 %.

Ber. für C₂₂H₁₄O₃.CH₃COOH = C₂₄H₁₈O₅: C 74.58, H 4.70 %.

Gef.: C 74.83, H 4.57 %.

Die Verbindung löste sich klar in verdünnten wässerigen Alkalien mit blauer Farbe und fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in braunen Flocken wieder aus. Diese ließen sich nach dem Trocknen aus absolutem Methylalkohol, in welchem sie sehr schwer löslich sind, umkristallisieren. Es resultierten lange gelbbraune Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Blaufärbung zersetzen.

4.475 mg Substanz gaben 12.730 mg CO₂ und 2.050 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₂O₃.CH₃OH = C₂₂H₁₆O₄: C 77.50, H 4.53 %.

Ber. für C₂₂H₁₄O₃.CH₃OH = C₂₂H₁₈O₄: C 77.06, H 5.07 %.

Gef.: C 77.58, H 5.13 %.

Azetylprodukt C₂₈H₁₈O₆ oder C₂₈H₂₀O₆.

0.4 g des laugelöslichen Reduktionsproduktes wurden mit 70 cm³ Essigsäureanhydrid sieben Stunden am Rückflußkühler erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und bis zur völligen Auflösung des Essigsäureanhydrids stehen gelassen. Der abgesaugte und getrocknete braune Rückstand kristallisierte, aus Eisessig umgelöst, in braunen Nadeln, die in Natronlauge unlöslich sind.

Beim Erhitzen im Rothschen Apparat färbt sich der Körper bei 285° blau.

Vor der Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1231 g Substanz gaben 0.0512 g H₂O und 0.3376 g CO₂.

Ber. für C₂₈H₁₈O₆: C 74.64, H 4.03 %.

Ber. für C₂₈H₂₀O₆: C 74.31, H 4.46 %.

Gef.: C 74.80, H 4.65 %.

Dibenzoyl- [dimethylenphenylanthranolol] (VII).

Eine Auflösung von 0.4 g des oben beschriebenen Reduktionsproduktes in 80 cm³ n/1 Natronlauge, mit 2 g Zinkstaub versetzt, wurde in der gleichen Weise reduziert und mit Benzoylchlorid azyliert, wie es R. WEISS und F. MÜLLER⁴ anlässlich der analogen Behandlung der Trimethylentriphenylmethantriketon-4-monokarbonsäure vorschrieben. Hierbei trat die gleiche Farbänderung auf. Der rasch abgesaugte Niederschlag ließ sich durch dreimaliges Auskochen mit je 10 cm³ Alkohol und nachfolgendes Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel von der anhaftenden Benzoesäure befreien. Die getrocknete Verbindung ergab, zweimal aus Benzol und zweimal aus Toluol umgelöst, orangegefärbte Kristalle, die sich beim Erwärmen im Schmelzpunktapparat bei 200° unter Blaufärbung zersetzen.

3.514 mg Substanz gaben 1.376 mg H₂O und 10.769 mg CO₂.

Ber. für C₃₆H₂₂O₄: C 83.37, H 4.28 %.

Gef.: C 83.58, H 4.38 %.

2-Methyldimethylentriphenylmethan (VIII).

Aus den Mutterlaugen, die bei der Reinigung des Reduktionsproduktes (V oder VI) abfielen, schied sich beim Verdünnen mit Wasser ein Körpergemenge ab, aus dem verdünnte Natronlauge die Produkte phenolischer Natur herauslöste. Der verbleibende Rückstand wurde nach dem Trocknen zweimal im Vakuum über Natrium destilliert. Es ging ein lichtgelbes Öl über, das bald erstarrte. Die aus Benzol oder Eisessig umkristallisierte und bei 100° im Vakuum getrocknete Verbindung schmilzt bei 182°.

2.966 mg Substanz gaben 1.775 mg H₂O und 10.165 mg CO₂.

Ber. für C₂₂H₁₈: C 93.57, H 6.43 %.

Gef.: C 93.47, H 6.70 %.

⁴ Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 128—135, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 556—563.

Zur Theorie des scheinbaren Molvolumens III

Bemerkung über das scheinbare Molvolumen
des Rohrzuckers

Von

OTTO REDLICH und HANS KLINGER

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule
in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1934)

Vor einigen Jahren wurde gezeigt, daß sich aus der DEBYE-HÜCKELSCHEN Theorie ein Quadratwurzelgesetz für die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens der starken Elektrolyte ableiten läßt¹; diese Beziehung war, wie sich dann herausstellte, schon vorher bzw. gleichzeitig von MASSON² und GEFFCKEN³ auf empirischem Wege entdeckt worden. In der Zwischenzeit hat dieses Quadratwurzelgesetz mehrfach Anwendung gefunden und zu weiteren Ableitungen Anlaß gegeben⁴. Die vorliegende und eine später folgende Bemerkung sollen unsere ersterwähnten Untersuchungen insoweit ergänzen, als dies durch die in der Zwischenzeit veröffentlichten Messungen und Rechnungen geboten erscheint.

Da das Quadratwurzelgesetz für das scheinbare Molvolumen von Elektrolyten notwendig an das Vorhandensein von freien

¹ O. REDLICH, Naturwiss. 19, 1931, S. 251; O. REDLICH und P. ROSENFELD, I. Z. physikal. Chem. A 155, 1931, S. 65; II. Z. Elektrochem. 27, 1931, S. 705.

² D. O. MASSON, Phil. Mag. (7) 8, 1929, S. 218.

³ W. GEFFCKEN, Naturwiss. 19, 1931, S. 321; Z. physikal. Chem. A 155, 1931, S. 1.

⁴ W. GEFFCKEN und A. KRUIS, Z. physikal. Chem. B 23, 1933, S. 175; W. GEFFCKEN, Z. physikal. Chem. A 167, 1933, S. 240; F. T. GUCKER JUN., Journ. Amer. Chem. Soc. 55, S. 2709; Chem. Rev. 13, 1933, S. 111; J. physic. Chem. 38, S. 307; Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1934, S. 1017; W. C. ROOT, ibid. 55, 1933, S. 850; L. H. ADAMS und R. E. GIBSON, ibid. 54, 1932, S. 4520; R. E. GIBSON, ibid. 56, 1934, S. 4 u. 865; E. H. LANMAN und B. J. MAIR, ibid. 56, 1934, S. 390; E. J. COHN, ibid. 56, 1934, S. 784; SCIENCE (New-York) N. S. 79, 1934, S. 83; A. E. BRODSKY und J. M. SCHERSCHOWER, Z. physikal. Chem. B 23, 1933, S. 412; Phys. Z. Sowj. Un. 5, 1934, S. 153.

Ladungen (Ionen) geknüpft ist, hat man die experimentelle Bestätigung des theoretisch zu erwartenden Effektes dahin zu prüfen, ob sich nicht etwa das scheinbare Molvolumen auch der Nichtelektrolyte in verdünnter Lösung durch ein Quadratwurzelgesetz darstellen läßt; wäre dies der Fall, so könnte man in der Gültigkeit einer derartigen Beziehung für Elektrolyte keineswegs mehr eine Bestätigung der Theorie erblicken. Wir haben natürlich seinerzeit — ohne hievon besondere Mitteilung zu machen — diese Gegenprobe an den sehr genauen Messungen, die PLATO und MITARBEITER⁵ an Rohrzuckerlösungen ausgeführt haben, vorgenommen und sind zu dem Ergebnis gelangt, daß das Molvolumen des Rohrzuckers bedeutend weniger von der Konzentration abhängig ist als das der Elektrolyte und daß zudem in mäßig konzentrierten Lösungen lineare Abhängigkeit von der Konzentration vorliegt. Dieses Ergebnis entspricht der Erwartung; denn die Theorie der verdünnten Lösungen verlangt bekanntlich Konzentrationsunabhängigkeit; die Erweiterung für konzentrierte Lösungen ist sinngemäß in einer TAYLORSCHEN Entwicklung nach der Konzentration zu suchen.

Als GUCKER⁶ im Laufe einer wertvollen Diskussion einiger Eigenschaften von gelösten Stoffen nebenbei bemerkte, daß das scheinbare Molvolumen von Rohrzucker und Harnstoff ebenso wie das der Elektrolyte von der *Quadratwurzel* aus der Konzentration linear abhängig sei, hielten wir eine Nachprüfung unserer seinerzeitigen Rechnung für notwendig. Wir haben uns dabei auf Rohrzucker beschränkt, da nur besonders genaue Messungen zu einer Entscheidung ernstlich beitragen können. In Fig. 1 ist das scheinbare spezifische Volumen φ/M_2 (φ = scheinbares Molvolumen, M_2 = Molgewicht des Rohrzuckers) nach den Messungen von PLATO einmal gegen die der Konzentration proportionale Größe gs/s^0 (g = Gramm Rohrzucker in 100 g Lösung, s = spezifisches Gewicht der Lösung, s^0 = spezifisches Gewicht des Wassers), dann gegen $(gs/s^0)^{1/2}$ aufgetragen (15° C). Die beiden Kurven, die durch die Meßpunkte bis zu ziemlich hohen Verdünnungen hinreichend gut definiert sind, zeigen sogleich, daß Annäherung an linearen Verlauf bei hoher Verdünnung in Abhängigkeit von der Konzentration, keineswegs aber in Abhängigkeit von der Quadratwurzel

⁵ F. PLATO, J. DOMKE und H. HARTING, Wiss. Abh. Normaleichungskommission, 2. Heft, Berlin, J. Springer, 1900.

⁶ F. T. GUCKER JUN., Chem. Rev. 13, 1933, S. 111.

aus derselben vorliegt. In dem gesamten, sehr großen Konzentrationsbereich macht die Änderung nur 3% aus.

Daß das Molvolumen bei sehr hohen Konzentrationen auch von der Konzentration nicht mehr genau linear abhängt, ist nicht

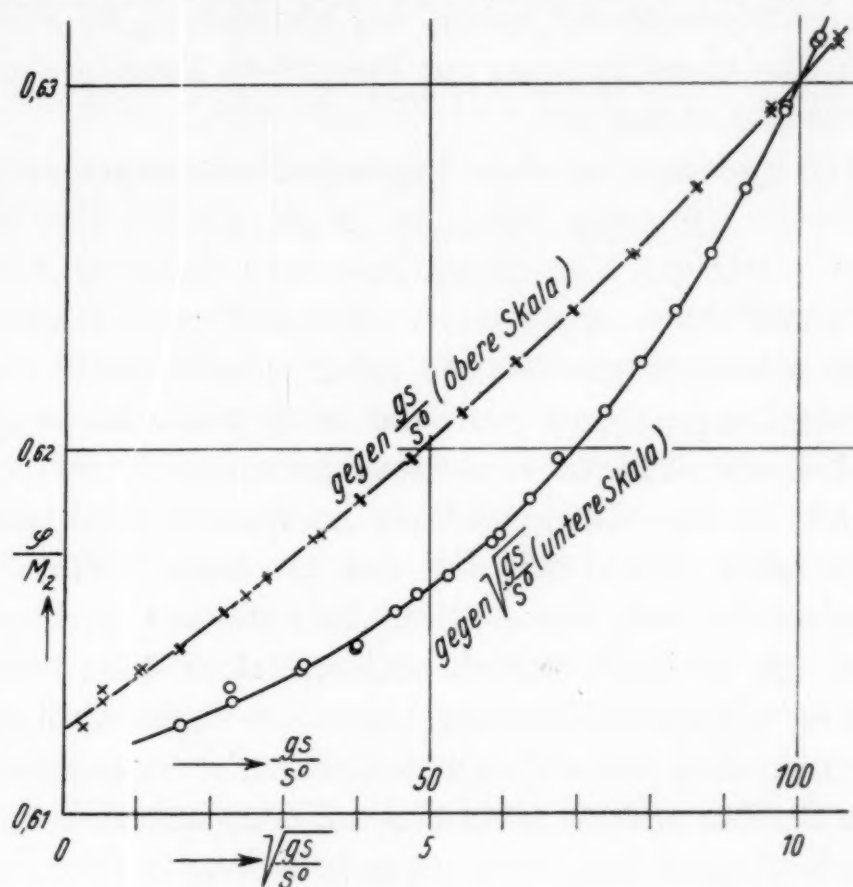


Fig. 1.

Scheinbares spezifisches Volumen des Rohrzuckers (15° C).

verwunderlich. Wir haben durch Probieren gefunden, daß die Gleichung

$$\varphi = 209 \cdot 741 + 4 \cdot 6185 \cdot 10^{-2} \frac{gs}{s^0} + 1 \cdot 412 \cdot 10^{-4} \left(\frac{gs}{s^0} \right)^2$$

die Messungen gut wiedergibt. Die Abweichungen der gemessenen Dichten von den nach dieser Formel berechneten entsprechen den Meßfehlern. Der mittlere Fehler in der Dichte berechnet sich zu

$10^{-5} \sqrt{\frac{291}{33-3}} = 3 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$, während PLATO, der die Dichten durch eine Potenzreihe mit fünf Koeffizienten darstellt, nach Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate einen mitt-

leren Fehler von $10^{-5} \sqrt{\frac{230}{33-5}} = 2 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$ findet (die Angabe 0·9 bei PLATO beruht auf einem Rechenfehler). Die Darstellung durch unsere dreikonstantige Formel kann also als befriedigend angesehen werden; durch Ausgleichung nach kleinsten Quadraten

würde sich übrigens wohl auch unsere Formel den Messungen noch etwas besser anpassen lassen. Bei beiden Darstellungen ist die Höhe des mittleren Fehlers hauptsächlich durch die Streuung bei den höchsten Konzentrationen bedingt. Von der Aufstellung einer neuen Interpolationstabelle haben wir abgesehen, da Stichproben zeigen, daß die Abweichungen der PLATOSCHEN Tabelle von unserer Formel nicht bedeutend sind.

Die Interpolation auf dem Umwege über das scheinbare Molvolumen bietet immerhin auch bei Nichtelektrolyten nicht unwesentliche Vorteile. Vor allem läßt sich derselbe Erfolg mit einem unvergleichlich geringeren Müheaufwand erzielen. Für theoretische Anwendungen kann es ferner von Bedeutung sein, daß die Extrapolation unserer Formel auf hohe Konzentrationen (Verwendung für übersättigte Lösungen) zweifellos mehr Vertrauen verdient als PLATO'S Extrapolation; in diesem Punkte sind die Differenzen recht bedeutend; für den Grenzfall einer 100%igen Lösung berechnet sich aus unserer Formel eine Dichte 1.55434, während PLATO 1.55626 angibt. Schließlich könnte die größere Zuverlässigkeit einer theoretisch begründeten Interpolation auch bei hochverdünnten Lösungen zur Geltung kommen; man kann nämlich nach einer solchen Formel die Differenzen $s - s^0$ für hochverdünnte Lösungen mit etwa jener *relativen* Genauigkeit interpolieren, mit welcher $s - s^0$ bei den niedrigsten Meßpunkten bestimmt worden ist, also für niedrige Konzentrationen mit einer höheren *absoluten* Genauigkeit.

Zusammenfassung.

1. Das scheinbare Molvolumen des Rohrzuckers in verdünnten Lösungen hängt von der Konzentration, nicht aber von der Quadratwurzel aus der Konzentration linear ab. Bei sehr hohen Konzentrationen machen sich Abweichungen von der linearen Abhängigkeit bemerkbar.

2. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit theoretischen Erwägungen, nach welchen lineare Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration nur für das scheinbare Molvolumen starker Elektrolyte charakteristisch ist.

Kondensationen von aromatischen Aminen mit Chlorameisensäure-cholesterylester

Von

AUGUST VERDINO und ERWIN SCHADENDORFF

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1934)

Die bisher therapeutisch verwendeten organischen Arsenverbindungen hatten keine große Lipoidlöslichkeit. Um Körper, die diese Eigenschaft haben, herzustellen, wurde allerdings vergeblich versucht, das Cholesterin zu arsenieren oder Cholesterylchlorid oder -bromid mit Arsanilsäuren zu kondensieren.

Schließlich stellten wir Versuche mit dem bereits von H. WIELAND, E. HONOLD und J. PASCUAL-VILA¹ vor einigen Jahren hergestellten Chlorameisensäure-cholesterylester an, da sich die Chlorameisensäureester als sehr reaktionsfähige Verbindungen mit Aminen besonders leicht umsetzen. Die Ergebnisse der Kondensation des Chlorameisensäure-cholesterylesters mit Arsanilsäuren wurden kürzlich in einer Arbeit von H. LIEB, A. VERDINO und E. SCHADENDORFF² niedergelegt.

Um in die hierbei verlaufenden Reaktionen, insbesondere über die Reaktionsgeschwindigkeit und die zu erwartenden Ausbeuten genaueren Einblick zu erhalten, prüften wir eine Reihe von aliphatischen und aromatischen Aminen auf ihre Reaktionsfähigkeit mit dem Chlorameisensäure-cholesterylester und gelangten dabei zu einer Anzahl von neuen Körpern, zu Karbaminsäuren (Urethanen) des Cholesterins.

Schon H. WIELAND, E. HONOLD und J. PASCUAL-VILA haben gezeigt, daß sich der Chlorameisensäure-cholesterylester mit Ammoniak quantitativ zum Cholesterylurethan umsetzen läßt. Durch Erhitzen von Cholesterin mit Harnstoff auf 220° erhielten auch schon A. WINDAUS und J. ADAMLA³ dieses Urethan. Ferner gelang es BLOCH⁴ beim Erhitzen von Cholesterin mit Phenylisozyanat auf 180° das Phenylcholesterylurethan herzustellen.

C. NEUBERG und E. HIRSCHBERG⁵ stellten das Cholesteryl- α -naphthyl-

¹ Z. physiol. Chem. 130, 1923, S. 335.

² Liebig's Ann. 512, 1934, S. 89.

³ Ber. D. ch. G. 44, 1912, S. 3051.

⁴ Bull. soc. chim. 31, 1904, S. 71; Chem. Centr. I, 1904, S. 577.

⁵ Biochem. Ztschr. 27, 1910, S. 345.

urethan durch Erhitzen von Cholesterin und α -Naphthylisozyanat her. Diesen Körper erhielten wir auf einem anderen Wege in Blättchen vom Schmelzpunkt 166°, während NEUBERG und HIRSCHBERG für ihre Verbindung einen Schmelzpunkt von 175—176° angeben. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß sie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes sehr rasch erhitzen, wie sie es selbst angeben.

Und schließlich veröffentlichten V. T. BICKEL und H. E. FRENCH⁶ vor einigen Jahren eine Abhandlung über Reaktionen zwischen α -Naphthylisozyanat und einer Reihe von Alkoholen, wobei sie unter anderem auch das α -Naphthyl-cholesterylurethan vom Schmelzpunkt 160° erhielten.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß man die von uns hergestellten Verbindungen jedenfalls auch durch Kondensation von Cholesterin mit dem entsprechenden Isozyanat herstellen kann.

Die Kondensationen des Chlorameisensäure-cholesterylesters mit Aminen verlaufen im Gegensatz zu den Kondensationen mit den Arsanilsäuren im allgemeinen ohne Schwierigkeiten und in der Mehrzahl der Fälle fast quantitativ.

Wir kondensierten den Chlorameisensäure-cholesterylester mit Anilin, den Toluidinen, den Nitranilinen, den Bromanilinen und mit Benzylamin. Die flüssigen Amine reagierten sofort beim Mischen mit einer deutlich merkbaren Wärmetönung, Benzylamin sogar so heftig, daß der Versuch unter Wasserkühlung durchgeführt werden mußte. Bei den festen Aminen zogen wir es vor, die Kondensation in einem Lösungsmittel vorzunehmen, da beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt die Reaktion des öfteren unter spontaner Abspaltung von Salzsäure zu heftig vor sich ging. Die Kondensationen der Nitraniline, des *o*- und *m*-Bromanilins mit dem Ester gingen erst in Azeton als Lösungsmittel bei längerem Kochen vor sich, während das *p*-Bromanilin schon in der Kälte in Reaktion trat.

O-Aminobenzoessäure, *p*-Aminobenzoessäureäthylester, ferner die Anisidine, Phenetidine, Xylidine, *o*-Phenylendiamin und auch Benzidin waren leicht in der Kälte in Reaktion zu bringen. Hingegen reagierte *p*-Aminophenol erst bei einstündigem Kochen in Azeton. α - und β -Naphthylamin sowie Phenylhydrazin kuppelten nach kurzer Zeit in ätherischer Lösung, während 1,5-Nitronaphthylamin und Diphenylamin erst beim Kochen in Azeton in Reaktion traten. Für die Kupplung mit β -Aminoanthrachinon war etwa 24stündiges Kochen in Azeton erforderlich. Aminoazokörper, wie *p*-Aminoazobenzol und *o*-Toluolazo-*o*-toluidin kuppelten sofort

⁶ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 747.

in ätherischer Lösung. Die Kondensationsprodukte sind orange-gelb gefärbte Körper.

Sulfanilsäure reagierte zwar, doch gelang es uns trotz oftmaligem, mit erheblichen Schwierigkeiten verbundenen Umkristallisieren nicht, das Kondensationsprodukt analysenrein zu fassen. Nach diesen Versuchen zu urteilen, erschwert die Sulfogruppe die Kupplung. Ebenso mißlangen Versuche mit Aminoanthrachinonsulfosäure und mit Diaminoanthrachinon. Die Kupplung von 4-Chlor-1-aminoanthrachinon mit dem Ester gelang nach mehrstündigem Kochen, doch ließ sich auch hier die Karbaminsäure infolge ungünstiger Kristallisationsverhältnisse nicht analysenrein isolieren. Versuche, den Chlorameisensäure-cholesterylester mit Aminosäuren, wie Alanin und Tyrosin, sowie mit Azetamid und Benzamid zu kuppeln, schlugen fehl.

Sämtliche Karbaminsäuren sind gut und leicht kristallisierende Körper. Sie sind in Wasser vollkommen unlöslich, lösen sich aber in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die einfachen Karbaminsäuren sind im allgemeinen leichter löslich als jene mit höher kondensierten Aminen. Eine Ausnahme bildet nur Diphenyl-*p, p'*-di-[karbaminsäurecholesterylester], der in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Zur Analyse mußten die Körper im Vakuum bei 100° über Phosphor-pentoxyd getrocknet werden, da die letzten Reste der Lösungsmittel oder die letzten Spuren von Wasser nur sehr schwer abgegeben wurden.

p-Nitrophenyl-karbaminsäure-cholesterylester, *p*-Bromphenyl-karbaminsäure-cholesterylester, *p*-Karboxyäthylester-phenylkarbaminsäure-cholesterylester und *p*-Äthoxy-phenylkarbaminsäure-cholesterylester schmelzen beim Erhitzen zuerst zu einer dunklen Flüssigkeit und erst bei weiterem Erhitzen zu einer klaren Lösung. Es treten hier, und zwar anscheinend vorzugsweise bei *p*-Substitution, beim Schmelzen *flüssige Kristalle* auf. Hiezu neigen, wie bereits in der Literatur bekannt ist, eine größere Zahl von Cholesterinkörpern.

Experimenteller Teil.

Phenyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in einem Reagensglas mit 0.5 cm³ Anilin befeuchtet; die Kondensation tritt unter Erwärmung ein. Aus Alkohol kristallisieren Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Der Karbaminsäureester ist löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Azeton und Chloroform.

3·961 mg Substanz gaben 11·76 mg CO₂ und 3·59 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₁O₂N: C 80·72, H 10·17 %.

Gef.: C 80·77, H 10·12 %.

o-Toluy-l-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird wie oben mit 0·5 g *o*-Toluidin in Reaktion gebracht. Aus Alkohol kristallisieren längliche Platten vom Schmelzpunkt 160°. Der Karbaminsäure-ester ist löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

4·532 mg Substanz gaben 13·45 mg CO₂ und 4·16 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₃O₂N: C 80·86, H 10·29 %.

Gef.: C 80·94, H 10·27 %.

m-Toluy-l-karbaminsäure-cholesterylester.

Darstellung wie oben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Azeton erhält man derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Der Körper ist löslich in Alkohol, Eisessig und Azeton, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4·121 mg Substanz gaben 12·23 mg CO₂ und 3·78 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₃O₂N: C 80·86, H 10·29 %.

Gef.: C 80·94, H 10·26 %.

p-Toluy-l-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird mit 1 g *p*-Toluidin gemischt und bis zum Schmelzen erwärmt; es tritt sofort die Umsetzung ein, und die flüssige Masse erstarrt. Der Körper wird aus Alkohol umkristallisiert, wobei er gallertig ausfallen kann. Man erhält Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Der Karbaminsäureester ist löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4·376 mg Substanz gaben 12·96 mg CO₂ und 4·01 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₃O₂N: C 80·86, H 10·29 %.

Gef.: C 80·77, H 10·25 %.

o-Nitrophenyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·5 g *o*-Nitranilin werden in 30 cm³ Azeton gelöst und mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Azetons und Trocknen des Rückstandes wird einige Male mit heißer, stark verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Aus Azeton kristallisieren gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Das Kondensationsprodukt ist unlöslich in Methylalkohol, wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton

und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther.

3·944 mg Substanz gaben 10·72 mg CO₂ und 3·28 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₄N₂: C 74·12, H 9·16%.

Gef.: C 74·13, H 9·31%.

m-Nitrophenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·5 g *m*-Nitranilin werden wie oben kondensiert und gereinigt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton werden Nadeln vom Schmelzpunkt 185° erhalten. Das Kondensationsprodukt ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther.

4·595 mg Substanz gaben 12·49 mg CO₂ und 3·74 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₄N₂: C 74·12, H 9·16%.

Gef.: C 74·13, H 9·11%.

p-Nitrophenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·5 g *p*-Nitranilin werden wie oben kondensiert und gereinigt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton entstehen Nadeln, die bei 202° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die bei 208° klar wird. Die Nadeln sind löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4·651 mg Substanz gaben 12·66 mg CO₂ und 3·82 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₄N₂: C 74·12, H 9·16%.

Gef.: C 74·23, H 9·19%.

o-Bromphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 60 cm³ Azeton gelöst; 1 g *o*-Bromanilinchlorhydrat wird in 10 cm³ heißem Wasser gelöst, filtriert, nach dem Erkalten mit 0·8 cm³ 5%igem Ammoniak und hierauf mit 20 cm³ Azeton versetzt. Die beiden Lösungen werden vereinigt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Bereits nach 15 Minuten beginnt die Ausscheidung von kleinen Blättchen, die abgesaugt und aus Benzol-Alkohol umkristallisiert werden. Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 170—171°. Dieser Körper ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Eisessig und Azeton, unlöslich in Alkohol.

4·280 mg Substanz gaben 10·97 mg CO₂ und 3·28 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₂NBr: C 69·83, H 8·63%.

Gef.: C 69·90, H 8·58%.

m-Bromphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 1 g *m*-Bromanilinchlorhydrat werden wie oben kondensiert. Es scheidet sich nach einiger Zeit eine ölige Flüssigkeit ab, die nach mehrtägigem Stehen kristallisiert. Nach Abgießen der Flüssigkeit wird aus Alkohol umkristallisiert. Lange Nadeln vom Schmelzpunkt 126–127°. Der Ester ist löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Azeton, Benzol, Äther, Chloroform und Essigester.

5.853 mg Substanz gaben 14.99 mg CO₂ und 4.47 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₂NBr: C 69.83, H 8.63 %.

Gef.: C 69.85, H 8.55 %.

p-Bromphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 10 cm³ Äther gelöst und mit einer Lösung von 0.44 g *p*-Bromanilin in 5 cm³ Äther versetzt. Es fällt sofort ein weißer kristallinischer Niederschlag von salzsaurem *p*-Bromanilin aus. Nach Abfiltrieren dieses Niederschlages wird der Äther abdestilliert und der zurückbleibende weiße Körper mehrmals aus Azeton umkristallisiert. Nadeln, die bei 182° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen und bei 186° klar werden. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und Azeton, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester.

3.915 mg Substanz gaben 10.02 mg CO₂ und 2.94 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₂NBr: C 69.83, H 8.63 %.

Gef.: C 69.80, H 8.40 %.

o-Karbxyphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in einem Reagensglas mit 0.3 g *o*-Aminobenzoessäure auf 120° erhitzt. Die ganze Masse verflüssigt sich zuerst, und allmählich tritt dann Erstarrung ein. Nach Umkristallisieren aus Alkohol entstehen Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 208°. Der Körper ist wenig löslich in Azeton und Eisessig, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

3.857 mg Substanz gaben 10.80 mg CO₂ und 3.27 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₂O₄N: C 76.32, H 9.52 %.

Gef.: C 76.37, H 9.49 %.

p-Karbxyäthylester-phenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Cholesterylester und 0.65 g *p*-Aminobenzoessäureäthylester werden 1 Stunde unter Rückfluß in Azeton gekocht. Beim

Abkühlen kristallisiert das Kondensationsprodukt in farblosen, verfilzten Nadeln. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton schmilzt das Produkt bei 191° zu einer trüben Lösung, die bei 194° klar wird. Der Körper ist in der Kälte in Azeton, Alkohol und Eisessig wenig löslich, heiß leicht löslich und leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4·388 mg Substanz gaben 12·38 mg CO_2 und 3·80 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{O}_4\text{N}$: C 76·90, H 9·59%.

Gef.: C 76·94, H 9·69%.

Benzylkarbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in einem Reagensglas mit 0·5 g Benzylamin benetzt. Dabei tritt sehr starke Erwärmung auf, so daß das Mischen unter Kühlung geschehen muß. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und schließlich aus Azeton werden lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 148° erhalten. Der Körper ist löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

3·785 mg Substanz gaben 11·21 mg CO_2 und 3·52 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{N}$: C 80·86, H 10·29%.

Gef.: C 80·77, H 10·41%.

p-Methoxyphenyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Cholesterylester und 0·5 g *p*-Anisidin werden einige Stunden in 20 cm^3 Azeton stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Azetons, Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser und Trocknen erhält man aus Chloroform-Alkohol Nadeln in Rosetten vom Schmelzpunkt 137° . Der Ester ist löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Azeton, Äther und Chloroform.

3·540 mg Substanz gaben 10·15 mg CO_2 und 3·11 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{O}_3\text{N}$: C 78·45, H 9·97%.

Gef.: C 78·38, H 9·83%.

o-Äthoxyphenyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und $0·5\text{ cm}^3$ *o*-Phenetidin werden wie oben kondensiert, gereinigt und mehrmals aus Azeton umkristallisiert. Rhomboeder vom Schmelzpunkt 132° . Die Kristalle sind wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

3·716 mg Substanz gaben 10·71 mg CO_2 und 3·25 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{N}$: C 78·63, H 10·08%.

Gef.: C 78·60%, H 9·79%.

p-Äthoxyphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.5 cm³ *p*-Phenetidin werden wie oben kondensiert und gereinigt. Nach dem Trocknen kristallisiert der Ester aus Azeton in Nadeln, die bei 140° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die bei 180° klar wird. Die Nadeln sind wenig löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und leicht löslich in Benzol, Azeton, Äther und Chloroform.

5.035 mg Substanz gaben 14.51 mg CO₂ und 4.56 mg H₂O.

Ber. für C₃₆H₅₅O₃N: C 78.63, H 10.08%.

Gef.: C 78.60, H 10.13%.

3, 4-Dimethylphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.5 cm³ 1, 3, 4-Xylin werden in 20 cm³ Azeton wie oben gekuppelt und gereinigt. Nach dem Trocknen kristallisieren aus Benzol-Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4.613 mg Substanz gaben 13.70 mg CO₂ und 4.22 mg H₂O.

Ber. für C₃₆H₅₅O₃N: C 80.99, H 10.39%.

Gef.: C 81.00, H 10.24%.

p-Oxyphenyl-karbaminsäure-cholesteryl-
ester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.5 g *p*-Aminophenol werden in 35 cm³ Azeton 1 Stunde gekocht. Nach kurzer Zeit fällt ein weißer Niederschlag aus. Das Azeton wird abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit salzsaurem Wasser ausgekocht. Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 211° unter Bildung von flüssigen Kristallen (ab 178° Sintern). Es ist auch aus Benzol umzukristallisieren. Der Ester ist unlöslich in Petroläther, löslich in Azeton, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Essigester und Alkohol.

5.728 mg Substanz gaben 16.46 mg CO₂ und 5.05 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₁O₃N: C 78.25, H 9.86%.

Gef.: C 78.37, H 9.86%.

α -Naphthyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.6 g α -Naphthylamin werden in Äther gelöst und über Nacht stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Das zur Trockene eingeeengte Filtrat wird aus Azeton und

Eisessig mehrmals umkristallisiert. Das Kondensationsprodukt bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 166° (unter Zersetzung). Der Ester ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

3.958 mg Substanz gaben 11.93 mg CO_2 und 3.30 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{N}$: C 82.10, H 9.62%.

Gef.: C 82.20, H 9.33%.

β -Naphthyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.6 g β -Naphthylamin werden in Äther gelöst und, wie oben beschrieben, gekuppelt und gereinigt. Aus Essigester kristallisieren farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 205° . Das Kondensationsprodukt ist wenig löslich in Alkohol und Azeton, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester (heiß), Eisessig (heiß) und Äther.

4.115 mg Substanz gaben 12.39 mg CO_2 und 3.61 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{N}$: C 82.10, H 9.62%.

Gef.: C 82.11, H 9.82%.

5-Nitronaphthyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.8 g 5-Nitronaphthylamin wurden in 30 cm^3 Azeton eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Schon während des Erhitzens fiel ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen mehrmals aus Alkohol und aus Azeton umkristallisiert. Gelbe, etwas grünstichige Nadeln vom Schmelzpunkt $216\text{--}217^{\circ}$. Die Nadeln sind löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig und leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol.

4.118 mg Substanz gaben 11.44 mg CO_2 und 3.18 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_2$: C 75.95, H 8.73%.

Gef.: C 75.77, H 8.64%.

β -Anthrachinon-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.5 g β -Aminoanthrachinon werden in 40 cm^3 Azeton unter Rückfluß gekocht. Die anfänglich rotbraune Färbung des Gemisches geht allmählich in ein helleres Braun über. Nach 24stündigem Kochen ist die Reaktion beendet. Es wird filtriert und der Filtrerrückstand, der das Kondensationsprodukt in quantitativer Ausbeute enthält, mehr-

mals aus Chloroform umkristallisiert. Es fallen goldgelbe Nadelbüschel aus, die gegen 290° unter Zersetzung schmelzen. Der Ester ist schwer löslich in Alkohol, Azeton, Äther, Essigäther, Benzol und Eisessig, löslich in Chloroform und Pyridin.

3.190 mg Substanz gaben 9.28 mg CO_2 und 2.36 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{O}_4\text{N}$: C 79.32, H 8.41%.

Gef.: C 79.34, H 8.28%.

N-Diphenyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.76 g Diphenylamin werden in 20 cm^3 Azeton 5 Stunden gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird aus Alkohol oder Benzol-Alkohol umkristallisiert. Das Kondensationsprodukt kristallisiert in Nadeln, die in Drusen angeordnet sind; Schmelzpunkt 193° . Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther.

4.866 mg Substanz gaben 14.73 mg CO_2 und 3.22 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{O}_2\text{N}$: C 82.55, H 9.54%.

Gef.: C 82.56, H 9.57%.

Anilido-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 10 cm^3 Äther gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g Phenylhydrazin in 5 cm^3 Äther versetzt. Es fällt sofort ein dicker weißer Niederschlag aus, der filtriert und mit heißer $n/10$ -Salzsäure gewaschen wird. Aus Alkohol umkristallisiert Blättchen vom Schmelzpunkt 157° . Dieser Körper ist löslich in Alkohol, Azeton, Eisessig und Petroläther, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4.683 mg Substanz gaben 13.46 mg CO_2 und 4.19 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{N}_2$: C 78.40, H 10.07%.

Gef.: C 78.39, H 10.01%.

Azobenzol-p-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 10 cm^3 Äther gelöst und mit einer Lösung von 0.85 g *p*-Aminoazobenzol in 40 cm^3 Äther vermischt. Nach kurzer Zeit fällt ein dicker brauner Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Orangefarbene Blättchen vom Schmelzpunkt 226° . Der Körper ist wenig löslich in Al-

kohol, löslich in Benzol, Äther, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Chloroform.

4·866 mg Substanz gaben 14·10 mg CO_2 und 3·95 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{N}_3$: C 78·77, H 9·09%.

Gef.: C 79·03, H 9·08%.

2, 3' - Dimethylazobenzol - 4' - karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·8 g *o*-Toluolazo-*o*-toluidin werden getrennt in Äther gelöst und vermischt. Der sofort auftretende Niederschlag wird abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, getrocknet und aus Benzol-Alkohol umkristallisiert. Orangefarbene Nadeln in Büscheln vom Schmelzpunkt 183° (ab 180° Sintern). Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

3·842 mg Substanz gaben 11·11 mg CO_2 und 3·24 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{59}\text{O}_3\text{N}_3$: C 79·06, H 9·33%.

Gef.: C 78·86, H 9·44%.

Phenyl-*o*-di- [karbaminsäure-cholesterylester].

Eine Lösung von 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester in 20 cm^3 Azeton und 0·5 g *o*-Phenylendiamin in 10 cm^3 Azeton werden vermischt; nach einigen Minuten erscheint ein dicker, weißer Niederschlag, der nach einiger Zeit abgesaugt und getrocknet wird. Nach Waschen mit heißem Wasser wird er mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 205°, die bei 201° zu sintern beginnen. Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig, löslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Chloroform.

3·882 mg Substanz gaben 11·32 mg CO_2 und 3·61 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{96}\text{O}_4\text{N}_2$: C 79·76, H 10·37%.

Gef.: C 79·53, H 10·40%.

Diphenyl-*p, p'*-di- [karbaminsäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure und 0·4 g Benzidin werden getrennt in Azeton gelöst und vermischt. Es fällt sofort ein gelblicher Niederschlag aus, der nach dem Absaugen getrocknet wird. Aus

Nitrobenzol kristallisiert der Ester in Blättchen, die über 270° unter Zersetzung schmelzen. Das Kondensationsprodukt ist wenig löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Azeton und Benzol, löslich in Nitrobenzol und Amylalkohol, leicht löslich in Chloroform.

3.513 mg Substanz gaben 10.43 mg CO_2 und 3.13 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$: C 80.89, H 9.99%.

Gef.: C 80.97, H 9.97%.